

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

OSVALDO DONATO LOURENÇO JUNIOR

CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS EM GEOMETRIA BICAMADA: INFLUÊNCIA DA
MORFOLOGIA DA CAMADA POLIMÉRICA NA EFICIÊNCIA DO DISPOSITIVO

CURITIBA

2015

OSVALDO DONATO LOURENÇO JUNIOR

CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS EM GEOMETRIA BICAMADA: INFLUÊNCIA
DA MORFOLOGIA DA CAMADA POLIMÉRICA NA EFICIÊNCIA DO DISPOSITIVO

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre. Área de
concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman

CURITIBA
2015

L892c

Lourenço Júnior, Osvaldo Donato

Células solares orgânicas em geometria bicamada : influência da morfologia da camada polimérica na eficiência do dispositivo/ Osvaldo Donato Lourenço Júnior. – Curitiba, 2015.

115 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2015.

Orientador: Lucimara Stolz Roman .

Bibliografia: p. 101-112.

1. Células fotovoltaicas. 2. Fotoquímica orgânica. 3. Aditivos. 4. Filmes finos. 5. Morfologia. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 621.31244



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e seis dias do mês de fevereiro de 2015, na Sala PE - 04 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima nonagésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman (UFPR), Camilla Karla B. M. de Oliveira (UFPR), Carlos Eduardo Cava (UFPR). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **OSVALDO DONATO LOURENÇO JUNIOR** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS EM GEOMETRIA BICAMADA: INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DA CAMADA POLIMÉRICA NA EFICIÊNCIA DO DISPOSITIVO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 26 de fevereiro de 2015.

Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman
Orientador

Prof.^a Dr.^a Camilla Karla B. M. de Oliveira
Examinador

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Examinador

Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira
Coordenador do PIPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter estado ao meu lado durante este tempo todo, me dando forças.

Para a realização deste trabalho, recebi o auxílio, apoio e orientação de diversas pessoas durante todo o período, às quais agradeço:

Meus professores do PIPE, pela dedicação, ensinamentos e auxílio em diversos momentos, em especial para a prof^a. Neide K. Korumoto (que me convidou para iniciar os estudos no PIPE), a minha orientadora a professora Lucimara Stolz Roman, pela acolhida na equipe e pela confiança depositada.

A professora Andreia G. Macedo (UTFPR), pela ajuda e apoio no trabalho.

Aos professores da Física Experimental A, onde trabalho, pelo apoio, em especial para a professora Camila pelas imagens do AFM.

Ao laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM), pela possibilidade de utilizar alguns de seus materiais e instrumentos durante a fabricação dos dispositivos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores das bancas de pré-defesa (Evaldo Ribeiro, Marlus Koehler, Neide K. Kuromoto) e defesa (Camilla K. B. Q. M. O, Carlos Eduardo Cava, Emilson Ribeiro Viana Junior) pelas orientações e sugestões aplicadas neste trabalho.

Aos meus companheiros do laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) em especial a Cleber Marchiori (pela ajuda, discussões, correções), Natasha Yamamoto (pela ajuda, discussões, correções), Nicholas, Lucas, Luiz, Marcos, Lisiane e Marcelo por estarem sempre à disposição para ajudar de alguma forma no andamento deste trabalho. Às instituições que financiam as pesquisas do DINE, sem o qual seria impossível realizar este trabalho.

Dedico essa conquista para meus pais Osvaldo e Rose, minha irmã Flávia e minha esposa Sirlei e aos meus filhos Natasha, Lucas e Vitor (tudo foi por vocês!). Obrigado pelo apoio.

A todos, muito obrigado.

RESUMO

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos têm sido amplamente investigados devido às suas características como flexibilidade e baixo custo de fabricação. Estes dispositivos podem ser preparados em camadas formadas por filmes finos depositados por centrifugação ou termicamente evaporados. Vários estudos buscam aprimorar os valores de eficiência destes dispositivos procurando novos materiais, formas construtivas e novas formas de processamento. Dentre as possibilidades para aumentar o desempenho das células solares são realizados tratamentos térmicos e aplicação de aditivos. Técnicas que atuam na morfologia do filme polimérico. Aditivos orgânicos atuam modificando as características morfológicas e consequentemente modificando a eficiência dos dispositivos. A literatura do assunto basicamente aborda células solares do tipo BHJ (*Bulk Heterojunction*), nas quais o efeito do aditivo sobre polímero não é plenamente compreendido. Este trabalho utilizou células solares em estrutura bicamada as quais possibilitaram analisar a influência do aditivo diretamente na morfologia do polímero. Utilizando um dispositivo fotovoltaico com o polímero F8T2 (poli [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-di-il)-co-bitiofeno]), em conjunto com o aditivo orgânico DIO (1,8 diiodooctano) e o fulereno C₆₀ na camada do aceitador de elétrons. Variando as concentrações de aditivo de 0% até 3%, observando a influência do tratamento térmico na morfologia das células solares. Foram avaliados os efeitos sobre as características elétricas e ópticas dos dispositivos. Os resultados com base em medições de UV-VIS e imagens de AFM apontam que o aditivo atua nas características morfológicas do filme, melhora o empacotamento das cadeias de polímeros resultando em maiores eficiências quando comparado com dispositivos preparados sem aditivo.

Palavras chave: célula solar orgânica, aditivo, bicamada, morfologia.

ABSTRACT

Organic photovoltaic devices have been widely investigated due to their features like flexibility and low cost manufacturing. These devices can be prepared in thin films formed by layers deposited or thermally evaporated by centrifugation. Several studies seek to improve the efficiency values of these devices looking for new materials, constructive ways and new forms of processing. Among the possibilities to increase the performance of solar cells heat treatment and application of additives are performed. Techniques that work in the morphology of the polymer film. Organic additives act by modifying the morphological characteristics and therefore modifying the efficiency of the device. The subject literature discusses primarily BHJ type solar cells (Bulk Heterojunction), in which the effect of the additive on the polymer is not fully understood. This study used solar cells bilayer structure which made it possible to analyze the influence of the additive directly into the polymer morphology. Using a photovoltaic device with the polymer F8T2 (poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) -co-bithiophene]), together with the organic additive DIO (1,8 diiodooctano) and fullerene C60 in layer the electron acceptor. Varying 0% additive concentrations up to 3%, by observing the effect of heat treatment on morphology of the solar cells. The effects on the electrical and optical characteristics of the devices. The results based on UV-VIS measurements and AFM images show that the additive acts on the morphological characteristics of the film improves the packing of the polymer chains resulting in higher efficiencies when compared with devices prepared without additive.

Keywords: organic solar cell, additive bilayer morphology

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	DEMANDA DE ENERGIA MUNDIAL ATÉ 2040.....	16
FIGURA 2 -	OS SUBSÍDIOS À ENERGIA RENOVÁVEL MUNDIAL POR FONTE NO NOVO CENÁRIO DE POLÍTICAS.....	17
FIGURA 3 -	EXEMPLOS DE POLÍMEROS CONJUGADOS.....	21
FIGURA 4 -	REPRESENTAÇÃO DA LIGAÇÃO DUPLA ENTRE DOIS ÁTOMOS DE CARBONO.....	22
FIGURA 5 -	REPRESENTAÇÃO DE UM DIAGRAMA DE ENERGIA.....	23
FIGURA 6 -	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE TRANSPORTE EM UM SÓLIDO DESORDENADO POR HOPPING.....	25
FIGURA 7 -	REPRESENTAÇÃO DE UM DISPOSITIVO EM GEOMETRIA MONOCAMADA.....	27
FIGURA 8 -	DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA UM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO.....	28
FIGURA 9 -	A SEÇÃO TRANSVERSAL DO DISPOSITIVO FTO/POLÍMERO/AL, DESTACANDO A REGIÃO ATIVA, PRÓXIMA À INTERFACE POLÍMERO/METAL.....	29
FIGURA 10 -	REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UM DISPOSITIVO EM BICAMADA.....	31
FIGURA 11 -	ESQUEMA DA DISSOCIAÇÃO DO ÉXCITON NA INTERFACE DOADOR-ACEITADOR.....	31
FIGURA 12 -	ESTRUTURA MOLECULAR DO C60.....	32
FIGURA 13 -	UM EXEMPLO DE ESTRUTURA DE UM DISPOSITIVO BHJ.....	32
FIGURA 14 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DISPOSITIVO COM ESTRUTURA EM BICAMADA.....	34
FIGURA 15 -	ESTRUTURA DO F8T2.....	35
FIGURA 16 -	REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO 1,8 – DIODOOCTANO (DIO), EM 3D.....	37
FIGURA 17 -	ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE FILME EM BHJ COM P3HT-PCBM COM DIO UTILIZANDO CLOROBENZENO.....	38
FIGURA 18 -	A) APRESENTAMOS O ESQUEMA ILUSTRANDO OS DIFERENTES COEFICIENTES DE AM EM RELAÇÃO À SUA POSIÇÃO E POSIÇÃO DO SOL. B) APRESENTA-SE A IRRADIÂNCIA ESPECTRAL DA ATMOSFERA TERRESTRE.....	42
FIGURA 19 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SISTEMA DE MEDIDA DA FOTOCORRENTE.....	44
FIGURA 20 -	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO QUE MOSTRA UM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO FTO/POLÍMERO/AL NO ESCURO COM O ALINHAMENTO DOS NÍVEIS DE FERMÍ 20(A) ILUMINADO, 20(B) A TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO É APROXIMADAMENTE O	

	VALOR DO POTENCIAL DE <i>BUILT-IN</i> EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	46
FIGURA 21 -	O VALOR DO VOC PARA UM DISPOSITIVO EM BICAMADA.....	46
FIGURA 22 -	CURVAS CARACTERÍSTICAS DE CORRENTE-TENSÃO (J X V) PARA UM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO IDEAL NO ESCURO E COM ILUMINAÇÃO.	48
FIGURA 23 -	DIAGRAMA DE BANDAS SIMPLIFICADO PARA UM DISPOSITIVO ONDE OS ELETRODOS SÃO O FTO E O ALUMÍNIO E A CAMADA ATIVA COMPOSTA POR UM POLÍMERO SEMICONDUTOR.....	48
FIGURA 24 -	DIAGRAMA SIMPLIFICADO QUE MOSTRA A GERAÇÃO DA FOTOCORRENTE COM ILUMINAÇÃO E EM TENSÃO REVERSA APLICADA	50
FIGURA 25 -	CURVA CARACTERÍSTICA DE UM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO SOB ILUMINAÇÃO E SEUS PARÂMETROS RELEVANTES	50
FIGURA 26 -	COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE UM DISPOSITIVO IDEAL E DE UM DISPOSITIVO REAL.....	51
FIGURA 27 -	ESQUEMA DO CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA CÉLULA SOLAR.....	52
FIGURA 28 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CURVA J X V (ESCALA LOG-LOG), COM AS REGIÕES DE INTERESSE PARA ANÁLISE DA MOBILIDADE.....	56
FIGURA 29 -	PROCESSO DE CORROSÃO DO FTO	60
FIGURA 30 -	A) ESQUEMA DA ESTRUTURA EM BICAMADA B) O DISPOSITIVO DEPOIS DE FINALIZADO.	62
FIGURA 31 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DISPOSITIVO EM ESTRUTURA MONOCAMADA.....	63
FIGURA 32 -	ESQUEMA SIMPLIFICADO DE FUNCIONAMENTO DO ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS SIMPLES.	64
FIGURA 33 -	O DISPOSITIVO PRODUZIDO PELOS PESQUISADORES DA UNIVERSIDADE DE MICHIGAN, COM ALTO GRAU DE TRANSPARÊNCIA E ALGUMAS SUGESTÕES DE APLICAÇÃO ..	65
FIGURA 34 -	PARÂMETROS UTILIZADOS NA MEDIDA DA ESPESSURA DO FILME.	66
FIGURA 35 -	UMA ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA, LIGADO A UM COMPUTADOR.....	67
FIGURA 36 -	INTERAÇÕES DE FORÇA ENTRE A AMOSTRA E A PONTEIRA, EM RELAÇÃO À DISTÂNCIA ENTRE AMBAS.	69
FIGURA 37 -	A) IMAGEM DE AFM DO DISPOSITIVO FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADO SEM A ADIÇÃO DO ADITIVO (DIO) E SEM TRATAMENTO TÉRMICO. B)IMAGEM DE AFM DO DISPOSITIVO FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADO SEM ADIÇÃO DE DIO E COM TRATAMENTO TÉRMICO (100 °C).	73

FIGURA 38 -	A) IMAGEM DE AFM DO DISPOSITIVO FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADO COM 0.5% DE DIO SEM TRATAMENTO TÉRMICO. B) IMAGEM DE AFM DO DISPOSITIVO FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADO COM 0.5% DE DIO E COM TRATAMENTO TÉRMICO (100 °C)	74
FIGURA 39 -	A) IMAGEM DE AFM DO DISPOSITIVO FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADO COM 1% DE DIO E SEM TRATAMENTO TÉRMICO. B) IMAGEM DE AFM DO DISPOSITIVO FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADO COM 1% DE DIO E COM TRATAMENTO TÉRMICO (100 °C).	75
FIGURA 40 -	A) IMAGEM DE AFM DO DISPOSITIVO FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADO COM 3% DE DIO E SEM TRATAMENTO TÉRMICO. B) IMAGEM DE AFM DO DISPOSITIVO FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADO COM 3% DE DIO E COM TRATAMENTO TÉRMICO (100 °C)	76
FIGURA 41 -	IMAGEM DE AFM DOS DISPOSITIVOS FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /AL FABRICADOS, VISÃO GERAL DO EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO E DA INCLUSÃO DO ADITIVO (DIO).....	77
FIGURA 42 -	ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA NORMALIZADO PARA: (A) AMOSTRAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO (B) AMOSTRAS COM FILMES DE F8T2 COM TRATAMENTO TÉRMICO.	78
FIGURA 43 -	ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA NORMALIZADO, A) COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS SEM INCLUSÃO DE ADITIVO (COM E SEM TRATAMENTO TÉRMICO), B) COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS COM 0,5% DE DIO (COM E SEM TRATAMENTO).	79
FIGURA 44 -	VALORES DE IPCE PARA DISPOSITIVOS SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	81
FIGURA 45 -	VALORES DE IPCE PARA DISPOSITIVOS COM TRATAMENTO TÉRMICO	82
FIGURA 46 -	CURVA CARACTERÍSTICA J X V PARA OS DISPOSITIVOS SEM REALIZAR TRATAMENTO TÉRMICO.	84
FIGURA 47 -	CURVA CARACTERÍSTICA J X V PARA OS DISPOSITIVOS SUBMETIDOS AO TRATAMENTO TÉRMICO	86
FIGURA 48 -	CURVA J X V DOS DISPOSITIVOS COM 0% DE DIO SENDO UM FABRICADO COM TRATAMENTO TÉRMICO A 100 °C E OUTRO A FABRICADO À TEMPERATURA AMBIENTE	88
FIGURA 49 -	CURVA J X V DOS DISPOSITIVOS COM 0,5% DE DIO SENDO UM FABRICADO COM TRATAMENTO TÉRMICO (100 °C) E OUTRO A FABRICADO À TEMPERATURA AMBIENTE.	89
FIGURA 50 -	CURVA J X V DOS DISPOSITIVOS COM 1% DE DIO SENDO UM FABRICADO COM TRATAMENTO TÉRMICO (100 °C) E OUTRO A FABRICADO À TEMPERATURA AMBIENTE.	90
FIGURA 51 -	CURVA CARACTERÍSTICA J X V PARA OS DISPOSITIVOS MAIS EFICIENTES.....	92

FIGURA 52 -	GRÁFICO DA MOBILIDADE NOS DISPOSITIVOS SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	94
FIGURA 53 -	GRÁFICO DA MOBILIDADE NOS DISPOSITIVOS COM TRATAMENTO TÉRMICO (100 °C).....	95
FIGURA 54 -	EXEMPLO DE OBTENÇÃO DO EG DE UM MATERIAL SEMICONDUTOR A PARTIR DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DESTE MATERIAL.	114

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	MATERIAIS UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	35
TABELA 2 -	CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS DISPOSITIVOS COM F8T2 EM BICAMADA E SUA RELAÇÃO COM A ESPESSURA DE CAMADA ATIVA.....	36
TABELA 3 -	VALORES DE RUGOSIDADE E ESPESSURA EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE ADITIVO.	72
TABELA 4 -	COMPARAÇÃO ENTRE AS ABSORBÂNCIAS DAS AMOSTRAS COM 0%, 0,5% E 1% DE ADITIVO.	80
TABELA 6 -	VALORES OBTIDOS DAS CURVAS J X V, DOS DISPOSITIVOS SEM REALIZAR TRATAMENTO TÉRMICO.....	84
TABELA 7 -	VALORES OBTIDOS DAS CURVAS J X V, DOS DISPOSITIVOS SUBMETIDOS AO TRATAMENTO TÉRMICO (100 °C).....	86
TABELA 8 -	VALORES OBTIDOS DA CURVA J X V PARA DISPOSITIVOS SEM ADITIVO E TRATAMENTO TÉRMICO.	88
TABELA 9 -	VALORES OBTIDOS DA CURVA J X V PARA DISPOSITIVOS COM 0,5% DE ADITIVO E TRATAMENTO TÉRMICO.	89
TABELA 10 -	VALORES OBTIDOS DA CURVA J X V PARA DISPOSITIVOS COM 1% DE ADITIVO E TRATAMENTO TERMICO.	91
TABELA 11 -	VALORES DOS DISPOSITIVOS MAIS EFICIENTES CONSIDERANDO A ADIÇÃO DO DIO E O USO DE TRATAMENTO TÉRMICO.	91
TABELA 12 -	VALORES DE MOBILIDADE PARA OS DISPOSITIVOS COM E SEM TRATAMENTO TÉRMICO.	96

LISTA DE SIGLAS

IEA – Agência Internacional de Energia, termo em inglês; International Energy Agency.

BHJ – Heterojunção de volume, termo em inglês; Bulk heterojunction.

F8T2 – (Polímero), Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene), Poly[[2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)].

DIO – 1,8 diiodooctano.

PEDOT:PSS - Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate).

AFM – Microscopia de Força Atômica, termo em inglês; Atomic Force Microscopy.

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão, termo em inglês; Transmission Electron Microscopy.

HOMO – Orbital mais alto ocupado, termo em inglês; Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO – Orbital mais baixo desocupado, termo em inglês; Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Jsc – Densidade da corrente de curto circuito, termo em inglês; Density of Current Short Circuit.

FF – Fator de preenchimento, termo em inglês; Fill Factor.

Voc – Tensão de circuito aberto, termo em inglês; Open Circuit Voltage.

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor, termo em inglês; Tin Oxide doped with Fluorine.

AM – Massa de ar, termo em inglês; Air Mass.

IEC – Comissão Eletrotécnica Internacional, termo em inglês; International Electrotechnical Commission.

J – Densidade de corrente, termo em inglês; Density of current.

V – Voltagem, Tensão, termo em inglês; Voltage.

IPCE – Eficiência de conversão de fótons incidentes em elétrons, Eficiência quântica externa, termo em inglês; Incident Photon Converted in Electron Efficiency.

Vbi – Potencial de built-in.

J_{PH} - densidade de fotocorrente.

FET – Transistor de Efeito de Campo, termo em inglês; Field Effect Transistor..

Rs – Resistência em série.

Rsh – resistência de shunt.

SCLC - Densidade de corrente limitada por carga espacial, termo em inglês; *Space Charge Limited Current*.

UV – Ultravioleta.

VIS – Visível.

Pmax – Potência máxima.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	16
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	20
1.1 Polímeros Conjugados	20
1.2 Distribuição eletrônica do átomo de carbono nos polímeros conjugados.....	22
1.3 Transporte de cargas em polímeros conjugados.	24
1.4 Estrutura dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos	27
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1 Materiais Utilizados	34
2.2 Caracterização de dispositivos fotovoltaicos	41
2.3 As células solares orgânicas e as técnicas para aumento de eficiência.	57
2.4 Preparação do ânodo (eletrodo transparente).....	59
2.5 Preparação das camadas ativas	61
2.6 Dispositivos bicamada: FTO/PEDOT: PSS/F8T2/C60/Al	61
2.7 Dispositivos monocamada: FTO/PEDOT: PSS/F8T2/MoO ₃ /Al	63
2.8 Caracterização do dispositivo.....	64
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS	71
3.1 Análise da morfologia por AFM	72
3.2 Absorção	78
3.3 Eficiência Quântica Externa (IPCE).....	81
3.4 As características elétricas.....	83
3.5 Mobilidade	93
CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	97
4.1 Conclusões.....	97
4.2 Trabalhos futuros	100
REFERÊNCIAS	101
ANEXO 1	113
Absorção e fotoluminescência.....	113

APRESENTAÇÃO

Conforme dados da Agência Internacional de Energia (IEA), estima-se que o atual consumo de energia de 163.738 TWh, deva aumentar até 2040, alcançando a marca de 240.000 TWh, IEA (2014). O aumento da demanda de energia, apresentado na (FIGURA 1), juntamente com a escassez das fontes naturais dos combustíveis fósseis e o grande aumento no nível de CO₂ na atmosfera são problemas interligados. Este quadro nos impele na busca de novas alternativas, as fontes de energia renováveis.

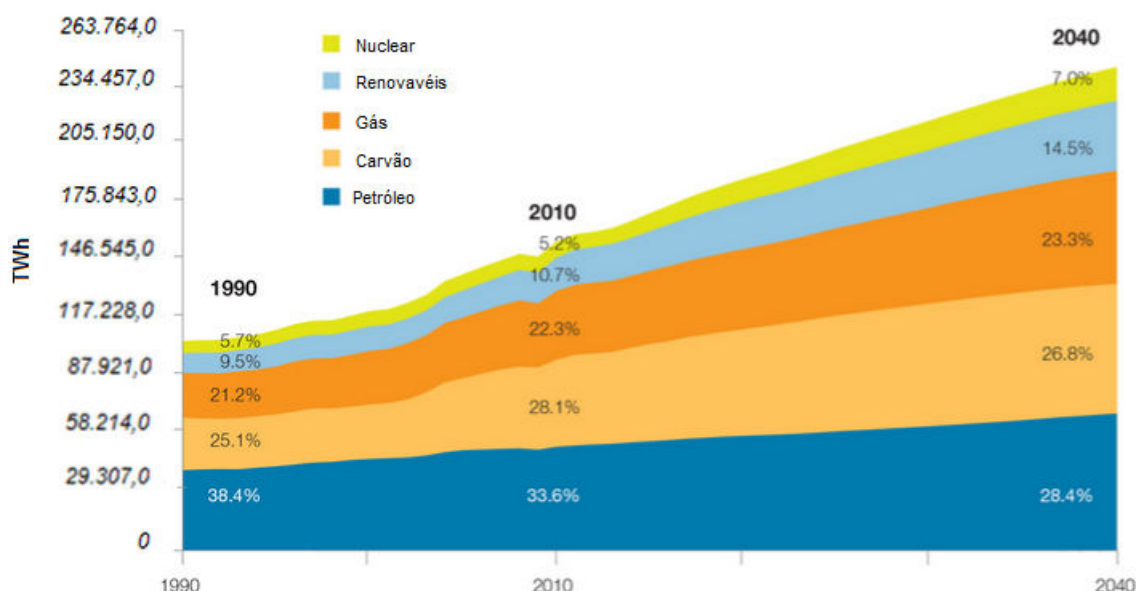


FIGURA 1 – Demanda de energia mundial até 2040, adaptado de IEA (2014).

Entre as possíveis alternativas que buscam solucionar estes problemas, encontram-se a energia fotovoltaica, ou seja, a conversão direta da luz solar em eletricidade, por meio da utilização dos dispositivos fotovoltaicos (células solares). Por este motivo, os investimentos nesta área, segundo a própria IEA, superam em muito os investimentos em outras tecnologias, projeções sobre estes investimentos são apresentadas na (FIGURA 2). Assim, os governos e as grandes empresas de tecnologia também apresentam grande interesse em pesquisa, desenvolvimento e aplicações neste setor.

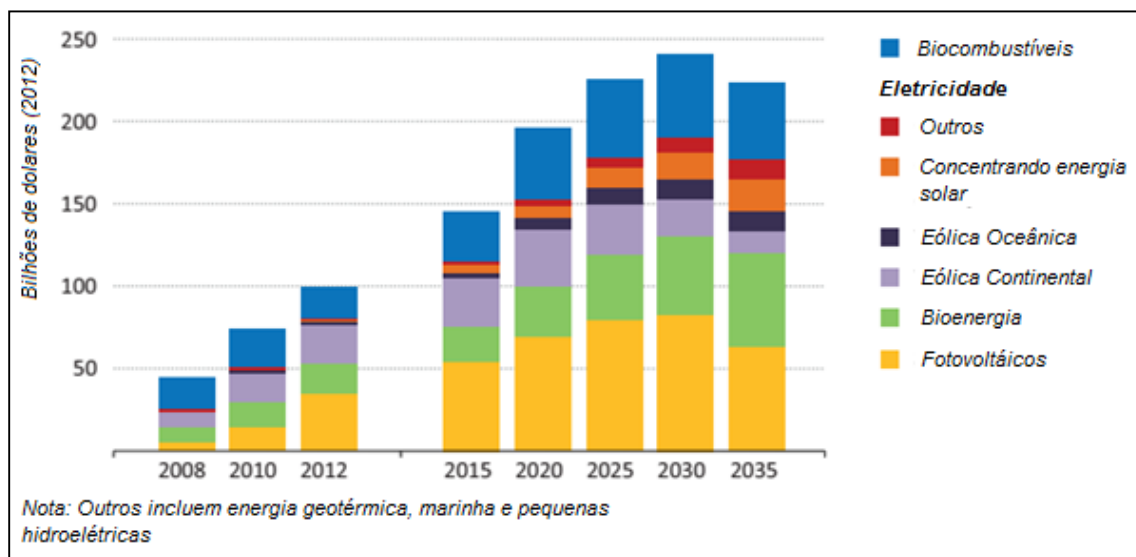


FIGURA 2 – Os subsídios à energia renovável mundial por fonte no novo cenário de políticas, adaptado de IEA (2010).

No campo das energias renováveis, as células solares forneciam em 2013 aproximadamente 135 GW de energia, uma pequena contribuição para uma necessidade consumo de energia mundial de aproximadamente 153.713 TWh, o que corresponde a uma contribuição de menos de 0,1%, IEA (2013).

Células solares baseadas em semicondutores inorgânicos dominam o mercado, sendo fabricadas principalmente com silício cristalino ou amorfo (VILLALVA, 2012). Porém, as células solares comerciais apresentam alguns inconvenientes que dificultam a popularização desta tecnologia. Entre estes se destacam os complexos processos de fabricação, a necessidade de elevada pureza do material, elevados custos de processo, uso de materiais escassos e de alto valor com processamento insalubre (células solares de CIS/CIGS¹ e CdTe²), (VILLALVA, 2012; MENDEZ, 2007). Além destes motivos, estes dispositivos atualmente estão próximos do seu limite teórico de eficiência termodinâmica³, aproximadamente 33%, (KIRCHARTZ, 2008). Assim, as pesquisas neste segmento, começam a buscar novas possibilidades, observando agora parâmetros como custo, novos materiais, eficiência e simplificação dos processos de fabricação (KIRCHARTZ, 2008; KRAUS, 2013; MOULÉ, 2008). Simplificar as etapas de produção, neste contexto, equivale a

¹ Células solares CIS/CIGS são fabricadas com Cobre, Índio, Gálio e Selênio.

² Células solares de CdTe são fabricadas com Telureto de Cádmio.

³ Trata-se da impossibilidade de transformar toda energia disponível (recebida da fonte quente) em trabalho, pois uma parte desta é dissipada na forma de calor. Esse limite dado pela 2ª lei da termodinâmica infere que nenhum dispositivo real, tenha eficiência superior à máquina térmica de Carnot operando na mesma variação de temperatura, Halliday *et. al.*, (1996).

possibilitar a fabricação dos dispositivos em grande escala, reduzindo o número de etapas e a complexidade de procedimentos e equipamentos utilizados.

Uma alternativa para estes problemas está baseada numa classe de materiais bem diferente, os polímeros conjugados, os quais podem ser utilizados na camada ativa das células solares. Polímeros conjugados são substâncias orgânicas, cujas propriedades semicondutoras originam-se da alternância, em sua estrutura, de ligações simples e ligações duplas entre os átomos de carbono.

Estes polímeros são materiais menos onerosos, seus processos de produção são mais rápidos e simples apresentando possibilidades de produção em módulos com grandes áreas utilizando filmes finos com alta tecnologia e flexibilidade. Estes materiais veem abrindo novos horizontes para a pesquisa e a utilização das células fotovoltaicas. (SASAKI *et. al.*, 2014).

O objetivo deste trabalho é investigar como a morfologia das camadas poliméricas influencia na eficiência das células solares orgânicas. Existem várias técnicas que possibilitam aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos. Entre estas técnicas, destacam-se os tratamentos térmicos e a inclusão de aditivos⁴. A aplicação em dispositivos, com uma estrutura em bicamada⁵, possibilita uma melhor compreensão dos efeitos destas técnicas, permitindo uma análise mais clara da região de interface dos materiais doador/aceitador de elétrons, possibilitando observar as possíveis alterações na morfologia da camada ativa. Como resultado das pesquisas, obtêm-se uma melhor compreensão sobre como diferentes morfologias podem estar relacionadas com a eficiência nas células solares.

Com base neste quadro, esta dissertação está dividida em quatro partes:

Capítulo 1 - Introdução: revisão apresentando pontos básicos referentes aos polímeros conjugados, aditivos e células solares orgânicas;

Capítulo 2 – Materiais e Métodos: parte em que são explicadas as técnicas utilizadas neste trabalho, metodologia e materiais empregados;

Capítulo 3 - Resultados e Discussões: capítulo que apresenta os resultados obtidos e as discussões necessárias;

⁴ Aditivos atuam como co-solventes, misturados em pequenas quantidades junto ao solvente.

⁵ As células solares orgânicas em estrutura bicamada são fabricadas por um empilhamento de camadas, como em um sanduiche. Estas estruturas serão apresentadas de um modo mais claro, mais adiante.

Capítulo 4 - Conclusão: nesta parte o trabalho é finalizado e são indicados trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nesse capítulo que segue são apresentadas as características e propriedades que possibilitam a aplicação de polímeros conjugados e fulerenos em camadas fotossensíveis de células solares orgânicas. Serão descritos os princípios de operação e um breve histórico sobre estes dispositivos e suas principais geometrias.

1.1 Polímeros Conjugados

Polímero é o termo que designa macromoléculas formadas por unidades estruturais que se repetem ao longo da cadeia, os monômeros. Monômero é a denominação dada para uma molécula constituída por um único mero, Callister (2008). As propriedades físico-químicas dos polímeros dependem de vários fatores, tais como: natureza do monômero, configuração das ligações entre monômeros, interação entre as cadeias poliméricas, presença e tamanho de grupos laterais, Mano (1999).

Os polímeros são amplamente utilizados principalmente pelo setor industrial por sua versatilidade, suas propriedades mecânicas e estabilidade química, além da relativa facilidade de produção. Silva (2012).

Até metade da década de 70, os polímeros eram considerados como isolantes elétricos, fato que se altera com as pesquisas lideradas por Hideki Shirakawa *et al.* em 1977, (BANDEIRA, 2011). Sua equipe desenvolveu um filme de poliacetileno dopado com iodo que conduzia corrente elétrica.

Esta descoberta rendeu o Prêmio Nobel de química ao grupo em 2000 (BANDEIRA, 2011), gerando um novo campo de pesquisas, os polímeros condutores, Canestraro (2010). Os polímeros condutores apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas similares aos metais e aos semicondutores, sendo algumas vezes denominados de metais sintéticos (SILVA, 2010), despertando grande interesse científico e tecnológico. A condutividade elétrica destes polímeros pode variar de isolante ($<10^{-10}\text{S/cm}$) à metálica ($\approx 10^3\text{S/cm}$) permitindo assim, uma

ampla gama de aplicações (CANESTRARO, 2010). A (FIGURA 3) apresenta alguns exemplos destes polímeros conjugados.

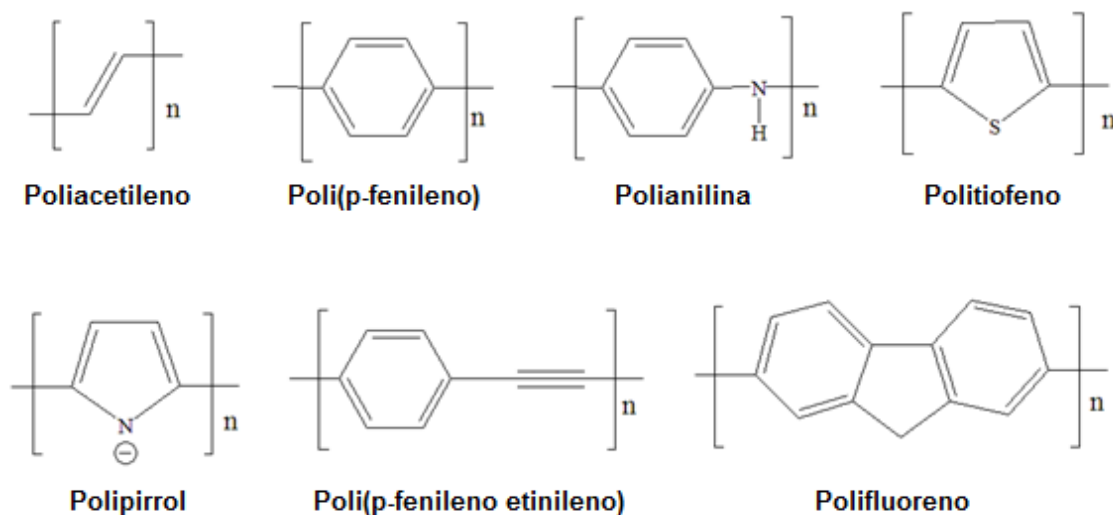


FIGURA 3 - Exemplos de polímeros conjugados, adaptado de Ramamurthy (2004).

Vários trabalhos de pesquisa em polímeros condutores como o poli (p-fenileno), a polianilina (PANI), polipirrol, politiofeno, poliindole, policarbazol, polifluoreno, poli (p-fenilenovinileno) e seus derivados confirmaram o potencial destes para aplicações em microeletrônica (RAMAMURTHY *et al.*, 2004), sensores (CALLISTER, 2008; SILVA, 2012; RAMAMURTHY *et al.*, 2004; PARK *et al.*, 1993), diodos (HEMTANON *et al.*, 2005; KHIHILLAN *et al.*, 2005), transistores (KHIHILLAN *et al.*, 2005), baterias recarregáveis (SILVA *et al.*, 2005), displays eletrocrômicos (RIOS, 2007), dispositivos emissores de luz (XU *et al.*, 2003) e dispositivos fotovoltaicos (CANESTRARO, 2010; SKOTHEIM *et al.*, 1998; CHANDRASEKHAR, 1998).

Dentre as aplicações citadas, os dispositivos fotovoltaicos merecem um destaque especial devido ao interesse em fontes renováveis de energia, sendo crescente o número de pesquisas que buscam aplicar novos materiais assim como o desenvolvimento de técnicas de fabricação em grande escala. (RAMAMURTHY *et al.*, 2004).

Os polímeros conjugados tem sua estrutura principal formada por átomos de carbono, com a presença de ligações simples e ligações duplas, alternadas, entre os átomos de carbono adjacentes ao longo da cadeia.

1.2 Distribuição eletrônica do átomo de carbono nos polímeros conjugados

A distribuição eletrônica do átomo de carbono em seu estado fundamental é $1s^1 2s^2 2p^2$, com quatro elétrons na camada de valência nas camadas 2s e 2p (dois elétrons por camada). Como resultado da excitação eletrônica ocorre a hibridização⁶ que leva a três diferentes estados possíveis: sp^3 , sp^2 ou sp . No estado sp^3 todos os elétrons de valência atuam em ligações covalentes simples chamadas de ligações σ .

Nos polímeros conjugados, os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos sp^2 . Três dos quatro elétrons de valência do carbono participam das ligações σ e o quarto elétron fica num orbital p_z ortogonal ao eixo dos orbitais sp^2 (USBERCO, 2002; TRINDADE, 2010). Ao se sobrepor os orbitais sp^2 de dois átomos adjacentes se forma uma ligação σ e a ligação π é obtida do resultado da sobreposição entre os orbitais p_z . A (FIGURA 4) ilustra a formação das ligações σ e π , gerados da ligação dupla entre dois carbonos resultado da sobreposição de dois orbitais sp^2 .

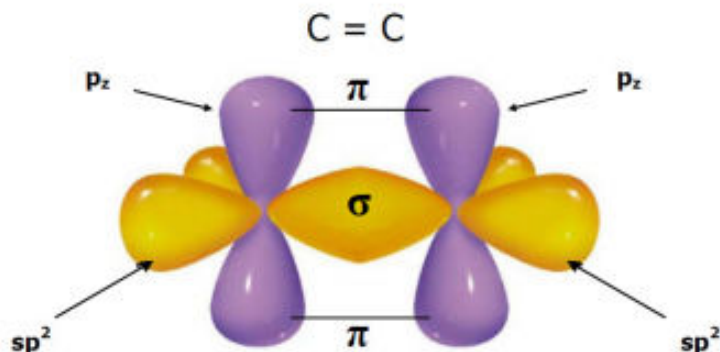


FIGURA 4 – Representação da ligação dupla entre dois átomos de carbono. A ligação σ é resultado da sobreposição frontal dos orbitais híbridos sp^2 e a ligação π é formada pelos dois orbitais p_z , adaptado de Canestraro (2010).

Esta alternância entre as ligações simples e as ligações duplas, presente nos polímeros conjugados, fornecem condições para a existência de um fluxo de elétrons quando um campo elétrico externo é aplicado. As ligações simples, ou ligações σ , são associadas aos elétrons localizados. As ligações duplas consistem em uma π e outra σ , sendo a ligação π associada aos elétrons delocalizados (RODRIGUES, 2008). A delocalização é uma propriedade dos elétrons que

⁶ Hibridização é uma interação entre orbitais atômicos incompletos os quais se transformam, gerando novos orbitais, em mesmo número. Chamamos estes orbitais de orbitais híbridos (USBERCO, 2002).

pertencem ao sistema π , sendo responsável pela movimentação do elétron de um átomo para outro, devido a pequena sobreposição dos orbitais π (SILVA, 2009). Isto faz com que a energia de ligação π seja menor que a energia da ligação σ , facilitando sua excitação. Na maioria das vezes a excitação em baixa energia e a condução elétrica nas moléculas ocorre com elétrons π (TONIOLO, 2005).

Com a sobreposição das funções de onda dos orbitais (construtiva ou destrutiva), que interagem durante uma ligação, são criados os orbitais ligantes π e antiligantes π^* . O orbital π em seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, mantendo-se vazio o orbital π^* . Das interações entre os orbitais π são geradas uma distribuição de estados eletrônicos análogos às bandas de valência e condução que ocorrem nos semicondutores inorgânicos. O estado ligante π é relacionado com o orbital molecular mais alto ocupado, chamado de HOMO⁷. O orbital antiligante, π^* é relacionado como o orbital molecular mais baixo desocupado, chamado de LUMO⁸.

Essa separação entre o HOMO e LUMO é chamada de “*band gap*”, a energia de banda proibida do material (E_g). Essa energia corresponde à energia que o elétron deve absorver para sair do HOMO e atingir o LUMO. Para a grande parte dos copolímeros⁹ conjugados, esta diferença apresenta valores entre 1,5 eV e 3,5 eV, sendo nomeados frequentemente de semicondutores orgânicos (SILVA, 2009). São assim chamados porque a estrutura destes polímeros não é mais isolante. Com a ligação dos elétrons no orbital π , sendo mais fraca, ao serem excitados, estes polímeros apresentam uma pequena condutividade.

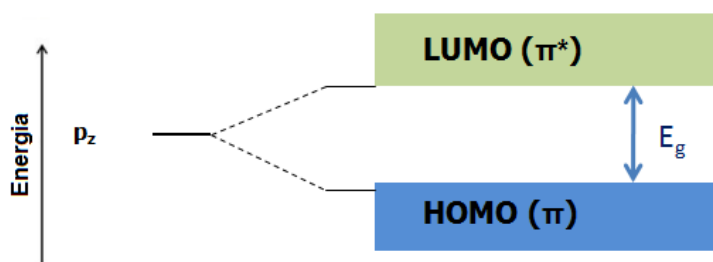


FIGURA 5 – Representação de um diagrama de energia, a interação entre os orbitais π assemelha-se a estrutura de bandas: HOMO orbital molecular ocupado de maior energia e LUMO orbital molecular desocupado de menor energia. A diferença de energia entre os orbitais corresponde à energia de banda proibida (E_g).

⁷ HOMO, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital.

⁸ LUMO, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

⁹ Copolímero é um polímero formado por diferentes monômeros.

As propriedades semicondutoras dos polímeros para a conversão de energia são interessantes para aplicações destes materiais em células solares, pois a E_g destes polímeros está na faixa de energia do espectro visível¹⁰. A síntese de materiais que apresentem valores de banda de energia proibida nesta região é interessante para a fabricação de células fotovoltaicas com um melhor aproveitamento da luz do Sol (CANESTRARO, 2010).

1.3 Transporte de cargas em polímeros conjugados.

Um ponto importante na pesquisa de polímeros conjugados, considerando suas possibilidades em aplicações nos dispositivos optoeletrônicos é o transporte de carga. A condução elétrica ocorre de maneiras distintas entre os materiais cristalinos inorgânicos e os polímeros (materiais amorfos). Os elétrons dentro de uma rede cristalina estão livres (elétrons de Bloch) e se movimentam em um potencial periódico na banda de condução (MADELUNG, 1978). A movimentação de cargas nos polímeros conjugados é caracterizada pela desordem na posição dos níveis de energia e por seus estados eletrônicos, localizados nas moléculas individuais. Para tanto devem ser considerados não apenas a morfologia do polímero e os tipos de portadores de cargas envolvidos, mas considerar também a dimensão do sistema polimérico e os efeitos decorrentes dos diferentes níveis de dopagem (GRANSTROM *et al.*, 1998).

Em razão da forte interação elétron/fônon¹¹ que ocorre nos materiais orgânicos, um portador de carga (elétron ou buraco) residente em uma molécula pode deformar a mesma¹². O portador de carga pode distorcer a rede molecular, sendo chamado de pólaron negativo ou positivo. O transporte de cargas ocorre então com o pólaron localizado realizando saltos de um estado localizado para o outro, num processo denominado de “*hopping*”. Comparando com o transporte em materiais cristalinos, o transporte em polímeros é um transporte lento e com baixa

¹⁰ A faixa de energia do espectro visível varia de UV (380 nm, 3,30 eV) a IV (760 nm, 1.65 eV).

¹¹ Fônon é um quantum de vibração de rede em um sólido.

¹² A deformação consiste em pequenas oscilações na rede durante o deslocamento da carga elétrica.

mobilidade¹³ dos portadores de carga (SCHILINSKY *et al.*, 2006). Valores médios para polímeros giram em torno de $10 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ segundo o Institute Database (IOFFE, 2015), muito abaixo dos valores observados no silício, cerca de $1400 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ para os elétrons e $450 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ para os buracos¹⁴ (BOLOTIN *et al.*, 2008).

A condutividade metálica e a condutividade por “hopping” são as duas teorias utilizadas para explicar o transporte de cargas em polímeros. Esses dois mecanismos de condução são utilizados em diferentes níveis de dopagem. Para os polímeros conjugados altamente dopados, a explicação do comportamento utiliza a teoria de condução metálica. Para os polímeros conjugados não dopados ou levemente dopados o comportamento dos mesmos é explicado pela teoria de hopping. Os resultados experimentais e teóricos mostram que as propriedades eletrônicas intrínsecas dos polímeros conjugados com alta dopagem são metálicas (PIETRONERO, 1983; PARK *et al.*, 1979).

Na tentativa de relacionar a dependência da temperatura com a mobilidade dos portadores, geralmente costuma-se utilizar um modelo com pequenos pontos condutores (estados localizados) distribuídos aleatoriamente dentro da faixa da banda proibida do material e separados por barreiras isolantes. Estas barreiras podem ser de vários tipos, como segmentos não dopados dentro da cadeia do polímero ou defeitos na conjugação.

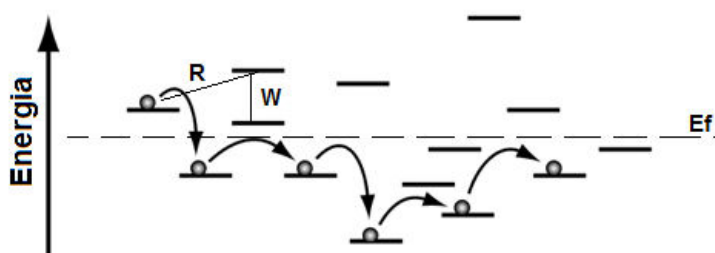


FIGURA 6 – Diagrama esquemático de transporte em um sólido desordenado por hopping. Os elétrons realizam o tunelamento quântico dos níveis ocupados para os níveis vazios, sendo na maior parte para níveis de mais alta energia devido a interação com os fônons. Na figura, E_f é a energia de Fermi, R é a distância espacial entre os estados e W é distância energética entre os estados, adaptado de Spanggaard *et al.*, (2004).

No mecanismo de condução por hopping a sobreposição das funções de onda localizadas dos portadores de carga é que irá propiciar os saltos (hopping)

¹³ A mobilidade é uma facilidade com a qual os elétrons e buracos atravessam a rede cristalina do material sem interagir com a vibração da estrutura.

¹⁴ Valores para o Silício na temperatura ambiente (300K).

entre os estados quânticos, a condução de portadores. A (FIGURA 6) mostra um diagrama ilustrativo sobre o hopping.

Para Mott (1979), a teoria de Hopping de alcance variável (VRH)¹⁵, explica a dependência da condutividade com a temperatura, onde se assume que a localização dos estados é fraca permitindo que elétrons “saltem” para um nível de menor energia, mesmo que a distância entre esses níveis não seja a mais próxima. Como no caso d hopping de primeiros vizinhos, para altas temperaturas, existe maior disponibilidade de fônons para auxiliar na transição para níveis mais altos de energia. Reduzindo a temperatura reduz-se a quantidade de fônons disponíveis e os estados de energia acessíveis ficam escassos, diminui a probabilidade de tunelamento e a condutividade. Como consequência, a distância média de transição para o hopping diminui. Assim, a expressão da condutividade em função da temperatura é dada por:

$$\sigma_M = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T_M} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right], \quad (1)$$

com o termo T_M dado pela equação 2, abaixo.

$$T_M = \frac{\beta_M}{N(E_F) k_B \xi^3}. \quad (2)$$

Na equação 1, a variável d é a dimensão do sistema onde ocorre o hopping (1 = unidimensional, 2 = bidimensional, 3 = tridimensional), σ_0 é relativo a distância média de hopping, a densidade eletrônica de estados do nível de energia de Fermi $N(E_F)$ e a frequência de fônons. Na equação 2 a temperatura característica é dada por T_0 , T_M é a temperatura critica de Mott a qual depende da constante $\beta_M = 18,1$ do raio de localização da função de onda ξ , assim como da densidade de estados próximo ao nível de Fermi, $N(E_F)$.

¹⁵ VHR do ingles, Variable Range Hopping.

1.4 Estrutura dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Nesta seção, são apresentados os principais tipos de células fotovoltaicas orgânicas, suas principais características e seus mecanismos de operação.

1.4.1 Dispositivo monocamada

Uma célula fotovoltaica orgânica simples é formada por uma estrutura em camadas, conforme a (FIGURA 7). As camadas externas são formadas por dois eletrodos condutores, com valores diferentes de função trabalho¹⁶. Um destes eletrodos deverá ser transparente permitindo a absorção da luz pelo dispositivo.

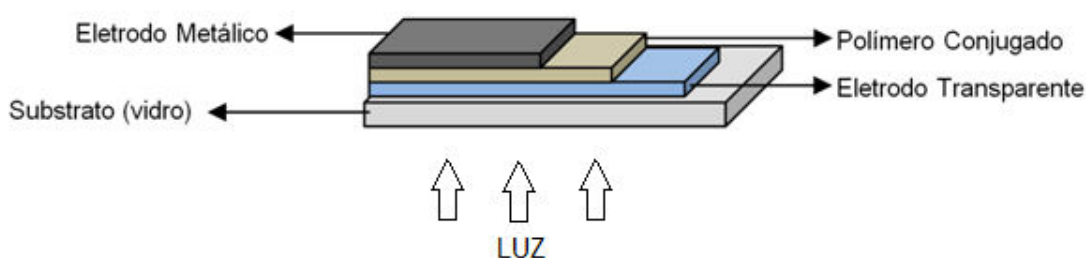


FIGURA 7 – Representação de um dispositivo em geometria monocamada.

Em geral, são utilizados como eletrodo transparente, filmes de óxido de estanho (TO¹⁷) que podem ser dopados com índio (ITO¹⁸) ou flúor (FTO¹⁹).

O eletrodo metálico pode ser produzido com alumínio, cálcio, ouro ou magnésio. A resistência de contato depende do material do eletrodo metálico, a qual afeta a eficiência da célula. Se a função trabalho do catodo não for coerente com a do estado LUMO e HOMO, tem-se um aumento da resistência de contato. A camada fotossensível é formada por um semicondutor orgânico, disposta entre os eletrodos.

¹⁶ A função trabalho corresponde à energia mínima necessária para retirar elétrons de um metal (MADELUNG, 1978).

¹⁷ TO – do inglês *Tin Oxide*.

¹⁸ ITO do inglês *Indium Tin Oxide*.

¹⁹ FTO do inglês *Tin Oxide doped with Fluorine*.

O funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos ocorre basicamente em função de três processos:

- (i) A absorção da luz e a geração dos estados excitados, os éxcitons (pares elétrons-buraco ligados por interações Coulombianas);
- (ii) A geração de portadores de cargas livres pela dissociação dos éxcitons;
- (iii) A captura de cargas livres transportadas até os eletrodos.

A luz, ao atingir a camada fotossensível, excita um elétron (e^-) do nível de energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o nível mais baixo desocupado (LUMO), por meio da absorção de um fóton. Assim, a ausência de um elétron [ou a presença de um buraco (h^+) no HOMO] e a existência de um elétron no LUMO gera um éxciton. Nos polímeros conjugados, éxcitons são fundamentais nos processos de luminescência e fotogeração dos portadores de cargas. Na (FIGURA 8), apresentam-se os mecanismos envolvidos no funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica iniciando pela fotogeração de cargas.

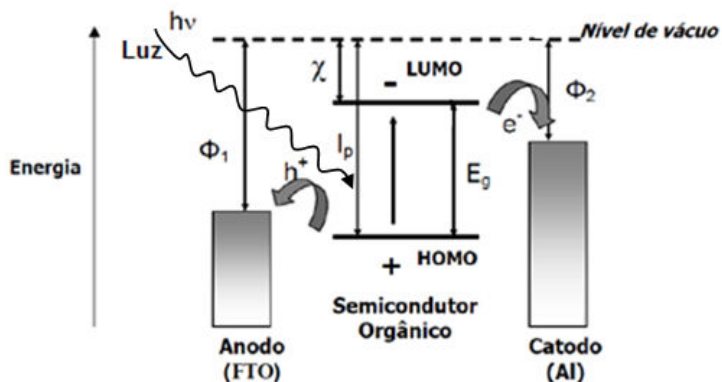


FIGURA 8 – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Na figura ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho para o ânodo e cátodo, que correspondem a energia necessária para remover o elétron do material, colocando-o ao nível do vácuo; χ é a eletroafinidade, energia liberada por um elétron com energia de vácuo quando este é admitido no material; E_g corresponde à energia de *gap*, adaptado de Spanggaard *et al.*, (2004).

Para gerar a corrente elétrica, o éxciton precisa ser dissociado para formar as cargas livres, as quais são capturadas pelos eletrodos. Os elétrons então são coletados pelo eletrodo metálico e os buracos pelo eletrodo transparente.

A corrente gerada a partir da absorção da luz é chamada de fotocorrente. A dissociação do éxciton, em cargas livres, ocorre em regiões que possuem elevados

campos elétricos, geralmente localizados nas proximidades das interfaces metal/polímero.

Além destas regiões, outros centros podem realizar a dissociação do éxciton, como átomos de oxigênio atuando como armadilhas para os elétrons, Mott *et al.*, (1997). Ainda que os polímeros conjugados possuam elevados coeficientes de absorção (10^5 cm^{-1}), apenas uma fração da luz que é absorvida contribui para a conversão em pares elétrons-buraco, dependendo da espessura da camada do polímero.

Isso ocorre em função do éxciton possuir um comprimento de difusão pequeno em polímeros conjugados, cerca de 10 nm (SPANGGAARD *et al.*, 2004). Isso mostra a influência da espessura da camada fotossensível no funcionamento do dispositivo, devido ao *efeito de filtro*²⁰ e a sua grande absorção na camada polimérica.

Além disso, dispositivos fotovoltaicos com grandes espessuras (centenas de nanômetros) comprometem seu desempenho em função da grande resistência de contato que o material orgânico apresenta à movimentação dos portadores de carga e os processos de recombinação, impedindo assim que os elétrons e buracos sejam coletados pelos eletrodos. (SPANGGAARD *et al.*, 2004).

Contorna-se este empecilho criando-se éxcitons em regiões próximas da interface metal/polímero, sendo os mesmos assim sujeitos aos efeitos de altos campos e à consequente dissociação. Assim, a camada ativa orgânica deve possuir espessura de algumas dezenas de nanômetros para ser coerente com o comprimento de difusão do éxciton.

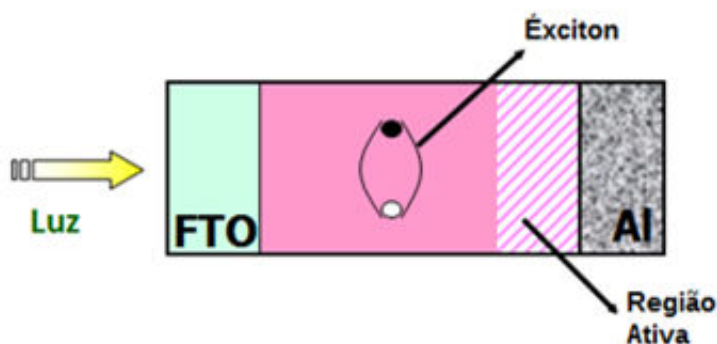


FIGURA 9 – A seção transversal do dispositivo FTO/polímero/Al, destacando a região Ativa, próxima à interface polímero/metal, adaptado de Spanggaard *et al.*, (2004).

²⁰ Absorção da luz pelo dispositivo que não contribui para a geração de fotocorrente.

Nas proximidades da interface metal/polímero, a chamada região ativa, ocorre à dissociação do éxciton²¹ (MOTT *et al.*, 1979; SPANGGAARD *et al.*, 2004; HARRISON *et al.*, 1997), conforme ilustrado na (FIGURA 9).

Nos dispositivos poliméricos com uma camada, a eficiência é baixa em função das limitações dos mecanismos de formação da fotocorrente e da condução de cargas. Contornar-se este problema, aumentando o número destes centros de dissociação no interior do polímero, elevando assim o número de ocorrências destas dissociações. Para gerar estas interfaces no interior da camada ativa, dois materiais com uma grande diferença de eletroafinidade são empregados na forma de uma blenda, criando uma malha de heterojunções. Assim um material age como um aceitador de elétrons e o outro um doador de elétrons, promovendo a dissociação dos éxcitons nas regiões das interfaces ao longo da camada ativa (ROMAN, 2000; PETRITSCH, 2000; YU *et al.*, 1995). Várias estruturas de dispositivos baseadas em heterojunção de materiais foram desenvolvidas, ao longo dos anos, sendo uma delas a estrutura em bicamada.

1.4.2 Dispositivo Bicamada

Uma solução, em termos de estrutura, muito utilizada nas células fotovoltaicas para contornar os problemas das baixas eficiências das células com estrutura em monocamada são as heterojunções. O princípio básico é utilizar dois materiais na camada fotossensível, com diferentes valores de afinidade eletrônica²² e potencial de ionização²³. Assim, a dissociação do éxciton é favorecida: o material com maior eletroafinidade recebe o elétron e o buraco é aceito pelo material com menor potencial de ionização. Abaixo, na (FIGURA 10), pode-se observar a estrutura de um dispositivo em bicamada e as suas camadas características.

²¹ É o comprimento de difusão do éxciton que define o tamanho da região ativa.

²² Afinidade eletrônica ou eletroafinidade é a energia liberada quando um átomo isolado, no estado gasoso “captura” um elétron (TRINDADE, 2010); mede o potencial de atração do átomo pelo elétron adicionado.

²³ Potencial de ionização corresponde à energia mínima necessária remover um elétron de um átomo isolado no estado fundamental (MADELUNG, 1978).

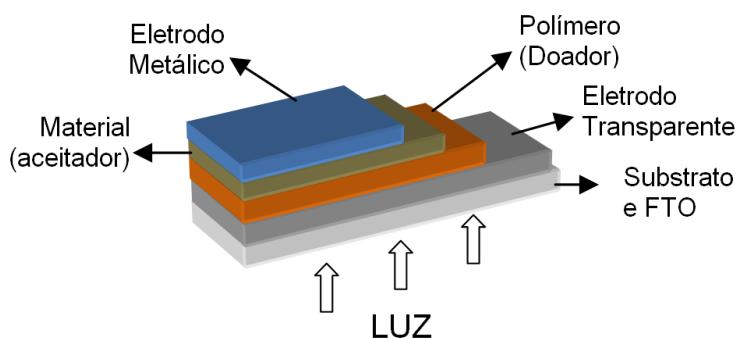


FIGURA 10 – Representação da estrutura de um dispositivo em bicamada.

Na (FIGURA 11), abaixo, é representado o conceito da heterojunção. A molécula doadora é excitada (seta para cima) e o elétron é conduzido do HOMO para o LUMO. O elétron e o buraco podem recombinar (seta para baixo) produzindo luminescência (podendo também ocorrer uma recombinação não radiativa), ou eles podem se dissociar. Caso o LUMO do aceitador seja suficientemente menor que o LUMO do doador, o elétron excitado relaxa no LUMO do aceitador em um processo muito mais rápido que o tempo de recombinação do éxciton e separa-se do buraco. De fato, a separação de cargas é muito mais eficiente na interface doador/aceitador do que na interface com o eletrodo no dispositivo em monocamada. (YU *et al.*, 1995).

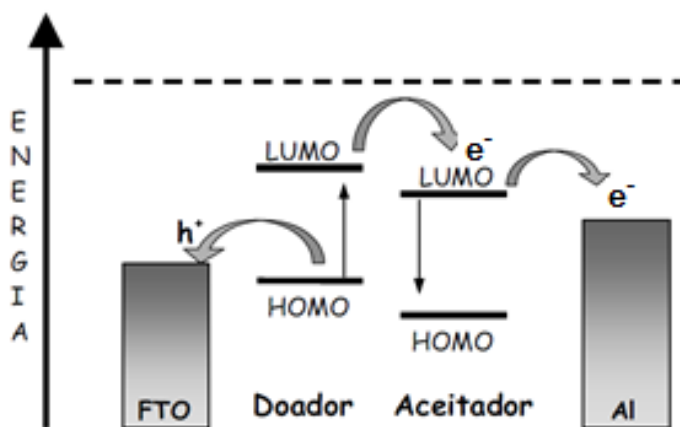


FIGURA 11 – Esquema da dissociação do éxciton na interface doador-aceitador. O elétron vai para a camada aceitadora enquanto que os buracos ficam na camada doadora, adaptado de Roth (1979).

Um dos materiais mais utilizados como camada aceitadora em um dispositivo formado por uma heterojunção é a molécula de C_{60} (ROMAN *et al.*, 1997; NODARI, 2005), apresentada na (FIGURA 12).

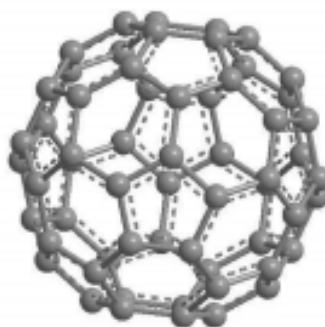


FIGURA 12 – Estrutura molecular do C₆₀, adaptado de Yu *et al.*, (1995).

Essa molécula tem um alto valor de eletroafinidade eletrônica e possui uma condutância elétrica satisfatória (10^{-4} S/cm). Sariciftici *et al.*, (1992) reportou que a transferência de elétrons de polímeros conjugados para o C₆₀ ocorre na ordem de picosegundo, enquanto que a recombinação radioativa é da ordem de femtosegundos, Sariciftici *et al.*, (1992). Este fato leva a uma abrupta redução dos processos de fotoluminescência, fenômeno associado à recombinação dos pares elétron-buraco. Assim a eficiência na separação dos pares formados nestas interfaces é praticamente 100%. Tudo isso faz dos fulerenos ótimos componentes para dispositivos fotovoltaicos. Neste trabalho será utilizado este tipo de material.

1.4.3 Dispositivos do tipo Heterojunção de Volume ou “Bulk Heterojunction” (BHJ)

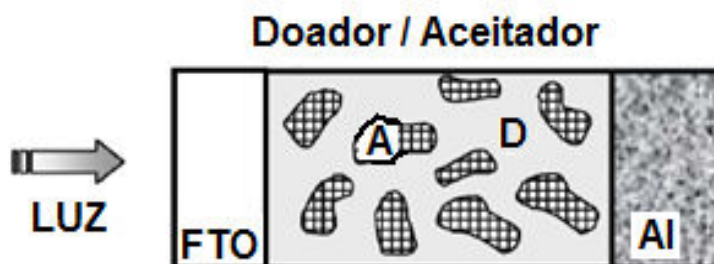


FIGURA 13 – Um exemplo de estrutura de um dispositivo BHJ, baseada na mistura de um material doador de elétrons com moléculas de um material aceitador de elétrons (adaptado de Yamamoto (2010)).

Este conceito baseia-se em utilizar materiais com comportamento doador/aceitador, misturados entre si, ampliando assim a região de captura de carga

no volume (*bulk*) da camada ativa, Trindade (2010). O princípio do dispositivo consiste em usar dois materiais de diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização. Na interface dos materiais o potencial resultante é alto favorecendo a dissociação dos éxcitons. O elétron é capturado pelo material com maior afinidade eletrônica e o buraco pelo material de menor potencial de ionização, desde que as diferenças na energia potencial tenham valores maiores do que a energia de ligação do éxciton. A (FIGURA 13) apresenta uma representação esquemática deste tipo de estrutura. Neste trabalho não utilizamos estes dispositivos, apenas os citamos em algumas referências.

No próximo capítulo, estão descritos os materiais utilizados e as condições padronizadas sobre as quais ocorre a caracterização dos dispositivos. Descreve-se quais são as características fundamentais para comparação entre dispositivos e o significado de cada propriedade avaliada, assim como a metodologia e técnicas empregadas para sua construção e caracterização.

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados na construção do dispositivo fotovoltaico, os parâmetros de caracterização e uma breve discussão sobre as técnicas para aumento da eficiência dos dispositivos. Finalizando com a preparação do dispositivo e as técnicas empregadas na caracterização dos mesmos.

2.1 Materiais Utilizados

A célula solar orgânica em estrutura bicamada utilizada no presente trabalho possui a configuração conforme a (FIGURA 14), abaixo.

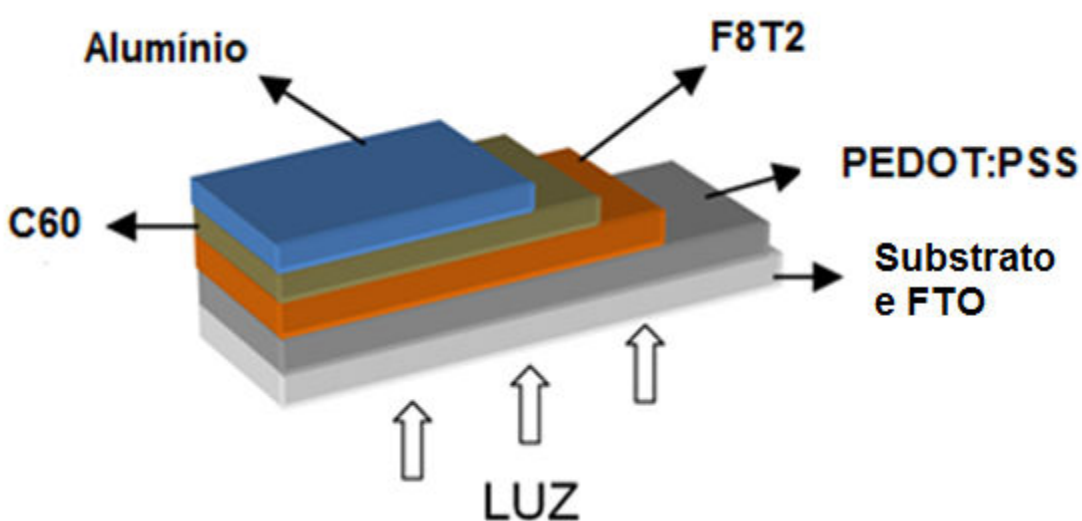
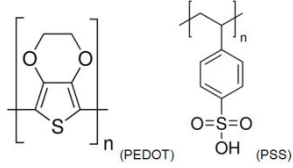
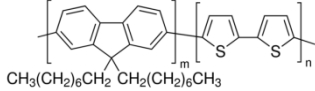




FIGURA 14 – Representação esquemática de um dispositivo com estrutura em bicamada, no detalhe a região da camada ativa.

A (TABELA 1) mostra a relação dos materiais orgânicos utilizados nos dispositivos. São listadas suas nomenclaturas, estruturas químicas e sua função no dispositivo.

TABELA 1 - Materiais utilizados na construção dos dispositivos (ALDRICH, 2014).

Material	Nomenclatura	Estrutura Química	Função
PEDOT:PSS Pureza: 99,9% Fornecedor: Sigma Aldrich	Poli (3,4-etileno dioxio- tiofeno)		Eletrodo
F8T2 Pureza: 99,9% Fornecedor: Sigma Aldrich	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl- 2,7-diyl)-co-bithiophene]		Camada ativa (material doador)
DIO Pureza: 98% Fornecedor: Sigma Aldrich	1,8-Diiodooctane		Aditivo
C ₆₀ Pureza: 99,9% Fornecedor: SES	Fulereno		Aceitador de elétrons
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor	-	Eletrodo
MoO ₃	Óxido de Molibdênio	-	Aceitador de elétrons
Al	Alumínio	-	Eletrodo

2.1.1 Poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene] – F8T2

Neste trabalho o polímero utilizado na fabricação das células solares é o Poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene], também conhecido como F8T2, sua estrutura é representada na (FIGURA 15), abaixo. É um polímero, que, por suas propriedades de semicondutor tipo-p (com mobilidade igual a $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) (ARKHIPOV *et al.*, 2003), é comumente utilizado em FET e células solares orgânicas.

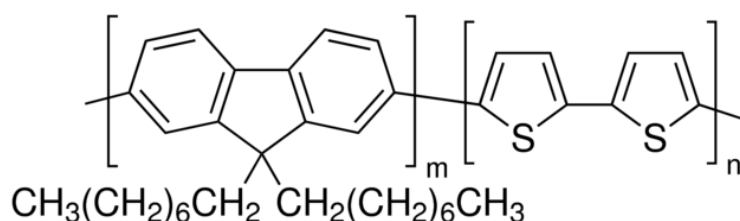


FIGURA 15 - Estrutura do F8T2 (ALDRICH, 2014).

Polifluorenos são amplamente estudados como camada ativa nas células fotovoltaicas orgânicas (INGANAS *et al.*, 2009; AKCELRUD, 2003; CHARAS *et al.*, 2002), devido as suas propriedades elétricas e ópticas (HUANG *et al.*, 2010; OLLE *et al.*, 2009). A contribuição da absorção de luz do F8T2 pode ser observada na faixa de comprimentos de onda de 400 até 500 nm (YAMAMOTO *et al.*, 2012).

Este tipo de polímero tem energia de banda proibida nas proximidades de 3 eV. Entretanto, a inserção de tiofeno entre os grupos fulereno reduz seu *gap* para 2,41 eV, permitindo assim a fabricação dos dispositivos fotovoltaicos (YANG *et al.*, 2014; JUNG *et al.*, 2011), pois é possível um melhor aproveitamento dos fótons provenientes da radiação solar.

Um dos pontos a serem observados no emprego deste material para fabricação dos dispositivos é a espessura da camada polimérica. O desempenho do dispositivo usando F8T2 é dependente da morfologia e de sua espessura, o que influencia nos resultados da eficiência (η) para o dispositivo. Estes resultados são mostrados na (TABELA 2), conforme o estudo mostrado por Yamamoto *et al.*, (2012). Para demonstrar isso, a (TABELA 2) apresenta alguns valores obtidos na caracterização de dispositivos já reportados na literatura. Tem-se a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}^{24}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}^{25}), o fator de preenchimento/forma (FF^{26}) e a eficiência quântica externa (η).

TABELA 2 – Caracterização de alguns dispositivos com F8T2 em Bicamada e sua relação com a espessura de camada ativa (YAMAMOTO *et al.*, 2012).

Espessura da camada ativa (nm)	J_{sc} (m.A.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
18	3,84	0,75	54	1,60
30	4,79	0,91	50	2,10
40	3,65	0,85	50	1,55
60	1,97	0,65	34	0,43

A espessura da camada ativa como mencionado anteriormente, deve ter uma espessura que possibilite a dissociação dos éxcitons e o transporte de cargas para seus eletrodos. Assim o controle da morfologia da camada ativa desempenha

²⁴ J_{sc} , sigla em inglês para *short-circuit current density*.

²⁵ V_{oc} , sigla em inglês para *Open-circuit Voltage*.

²⁶ FF, sigla em inglês para *Fill Factor*.

um papel importante para melhorar a dissociação de cargas e o desempenho das células solares.

2.1.2 1,8-diiodooctano

Neste trabalho o 1,8-diiodooctano (DIO), cuja estrutura esta representada na (FIGURA 16), será utilizado como aditivo para verificar sua influência na morfologia do filme e na eficiência da célula fotovoltaica orgânica.

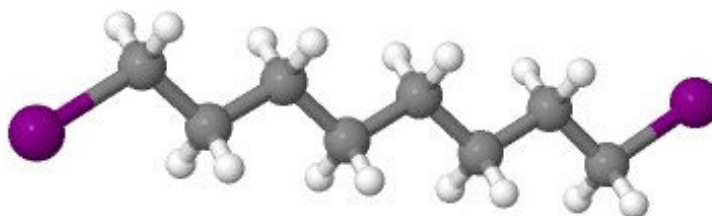


FIGURA 16 – Representação da estrutura do 1,8 – diiodooctano (DIO), em 3D (ALDRICH, 2014). O DIO cuja fórmula molecular é $C_8H_{16}I_2$ apresenta em sua estrutura principal os átomos de carbono e em suas extremidades os átomos de iodo.

Todas as referências consultadas relatam apenas as aplicações dos aditivos em células solares orgânicas do tipo BHJ, não se observando nenhuma referência sobre o efeito do DIO no polímero puro. Neste estudo utilizamos as células do tipo bicamada, pois nesse tipo de estrutura pode-se observar melhor o efeito do aditivo na camada ativa. Busca-se com isso uma melhor compreensão para os efeitos no polímero e na região da interface doador/aceitador.

Alguns dos efeitos observados na literatura com a aplicação do DIO são relatados na sequência como um parâmetro para possíveis observações a serem vistas nos dispositivos desenvolvidos no presente trabalho.

Chang *et al.*, (2013) relata que em um dispositivo com PCPDTBT/PC₆₁BM²⁷, com 3% v/v de DIO, foi observado um aumento no PCE, Jsc e no FF, com redução do Voc, LI *et al.*, (2011) . Nos relatos de Bahtiar *et al.*, (2010) sobre células do tipo

²⁷PCPDTBT é um polímero, poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] - PC₆₁BM é um derivado do fullereno, [6,6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester.

BHJ, o mesmo verifica que para uma adição de 3% em volume de DIO, os valores de V_{OC} e J_{SC} são mais elevados do que nas células convencionais, devido a uma melhor morfologia da camada ativa que eleva a capacidade efetiva de dissociação e o transporte de carga. No entanto, o fator de preenchimento (FF) é menor, o que pode ser causado pela fotodegradação. A pequena adição de DIO preserva o polímero, organizando o filme (o que é indicado pelas características do espectro de absorção), levando ao aumento do desempenho da célula fotovoltaica, Bahtiar *et al.*, (2010). A (FIGURA 17) abaixo mostra este efeito comparando o espectro com e sem aditivo e o efeito do tratamento térmico, conforme reportado na referencia, Bahtiar *et al.*, (2010).

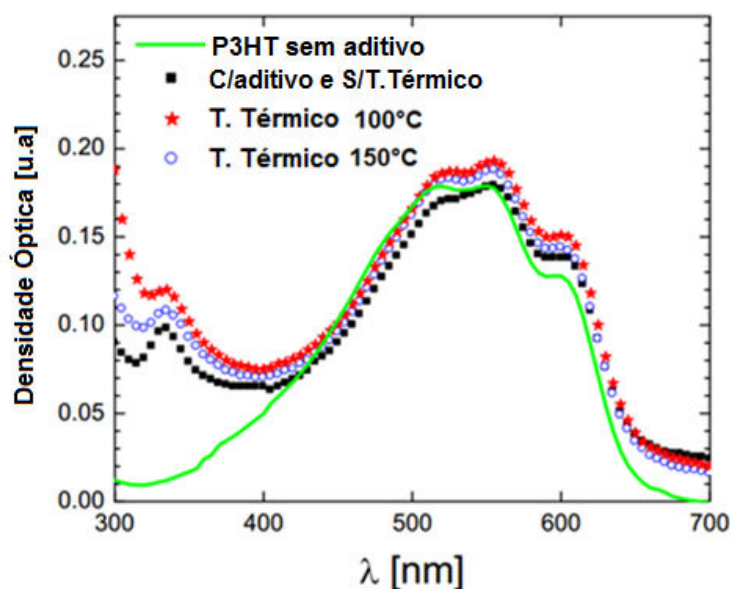


FIGURA 17 – Espectros de absorção de filme em BHJ com P3HT-PCBM com DIO utilizando clorobenzeno, adaptado de Bahtiar *et al.*, (2010).

Na (FIGURA 17), Bahtiar *et al.*, (2010), comparando filmes produzidos com o polímero P3HT²⁸, observam que o efeito do tratamento térmico nas amostras por eles utilizadas, restaura a organização do filme polimérico. Porém o efeito similar pode ser alcançado com a aplicação do aditivo (DIO). Isso é observado, observando os três picos existentes nas curvas com tratamento térmico e que se repetem para o dispositivo que recebe apenas o aditivo. O papel do aditivo na camada é provocar um efeito similar ao efeito do tratamento térmico. Assim a utilização de aditivos na

²⁸ P3HT é um polímero conjugado, Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl).

fabricação de células orgânicas fotovoltaicas apresenta como vantagem a eliminação do próprio tratamento térmico (SONDERGAARD, 2013). Tomando como ponto de partida, o que já foi realizado aplicando aditivos na fabricação de células fotovoltaicas orgânicas, é necessário atender apenas duas condições básicas para a utilização desses químicos:

a) A temperatura de ebulição do aditivo deve ser significativamente maior do que a do solvente utilizado, maximizando assim o tempo de interação entre os componentes e o aditivo, durante a formação do filme.

b) O solvente deve ser significativamente mais solúvel do que o fulereno utilizado (LI *et al.*, 2011). Observação válida para células do tipo BHJ.

2.1.3 Óxido de estanho dopado com flúor - FTO

Os eletrodos transparentes utilizados são produzidos com um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), sobre um substrato de vidro comum. O material apresenta boa transparência na região do espectro visível, possuindo valores apropriados de condutividade para aplicação em eletrodos de células solares (MOR *et al.*, 2007; MACEDO., 2005).

2.1.4 PEDOT: PSS

O poly (3,4-ethylenedioxythiophene), conhecido como PEDOT, é um material condutor orgânico que possui alta estabilidade (QUOQIAN *et al.*, 2007). É um dos derivados dos “tiofenos”, sendo caracterizado como um polímero conjugado formado por monômeros de ethylenedioxythiophene (EDOT) (WANG *et al.*, 2009). É condutor, possuindo condutividade na faixa de 400 a 600 S/cm. Entretanto o PEDOT não é solúvel. Para atingir este estado é adicionado um polieletrólito (SONDERGAARD *et al.*, 2013), o poli (4-estireno sulfonado) ou PSS (KRAABEL *et al.*, 1994). Contudo, uma grande taxa de condutividade é perdida no processo de dopagem. Entretanto, a combinação do PEDOT:PSS, resulta num polímero com

características e condições favoráveis, facilitando a deposição dos filmes (SPANGGAARD *et al.*, 2004).

O composto então formado, chamado de PEDOT:PSS, é um condutor na forma de filme polimérico, possuindo condutividade de 0,05 a 10 S/cm (WANG *et al.*, 2009; KRAABEL *et al.*, 1994). O PEDOT: PSS é menos condutivo se comparado como o PEDOT puro, mas essa associação é necessária para facilitar a manipulação do material e os processos de fabricação. As cadeias policationicas de PEDOT, então incorporadas à matriz PSS polianiônica para compensação das cargas, transforma-se em condutor de buracos, sendo utilizado como injetor destes na eletrônica orgânica (MAHMUT *et al.*, 2009).

O PEDOT:PSS é utilizado no eletrodo transparente, juntamente com um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Sua função trabalho tem valor aproximado de 5,1 eV (LOUWERUKI *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2002). Como a função trabalho do PEDOT:PSS é mais alta que a função trabalho do FTO, cujo valor aproximado é 4,7 eV (YAMAMOTO, 2010), isso reduz a barreira de energia entre o ânodo e a camada ativa aumentando a injeção dos portadores positivos no interior da camada ativa. Assim a aplicação de um filme fino deste material modifica as propriedades de injeção e coleta de cargas, estas características o selecionam para trabalhar como eletrodo juntamente com o FTO, Roman (2000).

2.1.5 Fulerenos

Fulerenos são moléculas esferoidais, alótropas do carbono. A molécula de C_{60} é um dos exemplos de fulereno, moléculas na qual ocorre a hibridização sp^2 em todos os átomos de carbono. Cada átomo de carbono possui um elétron π , totalizando 60 elétrons π (SILVA, 2012), na molécula.

Em 1985 o C_{60} foi mencionado pela primeira vez por Kroto *et al.*, (1985). A molécula de C_{60} , devido à sua elevada eletroafinidade, tem capacidade de receber seis elétrons em uma única vez, facilitando a transferência de elétrons, este fato o seleciona para ser utilizado como camada receptora de elétrons em dispositivos do tipo bicamada (SARICIFTICI *et al.*, 1992).

A aplicação destes fulerenos juntamente com materiais poliméricos é vantajosa por várias razões. Introduzindo uma pequena quantidade de C_{60} em um sistema polimérico, propriedades como a fotocondutividade (YOSHINO *et al.*, 1993), entre outras, são realçadas.

Outro ponto importante é a superação de fatores limitantes do C_{60} nas aplicações em larga escala, por sua baixa solubilidade em muitos dos solventes além de sua tendência em se agregar, Ruoff (1993).

Outra importante propriedade deste material, quando usado como camada aceitadora, é o tempo de transferência do elétron do polímero conjugado para o C_{60} (após a excitação luminosa) que ocorre em femtosegundos. Essa transferência é mais rápida que os processos de recombinação nos polímeros conjugados, cuja recombinação ocorre em nanosegundos (valores obtidos por análises de fluorescência), (SPANGGAARD *et al.*, 2004; KRAABEL *et al.*, 1994). O C_{60} pode ser evaporado em baixas pressões (5×10^{-9} bar), diretamente sobre a camada doadora que neste trabalho a camada doadora será o F8T2.

2.2 Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

2.2.1 Condições padrão

Nas proximidades da superfície terrestre, as condições físicas da atmosfera não são constantes no decorrer do dia. Considerando os movimentos de translação e rotação da Terra, a radiação solar percorre diferentes distâncias na atmosfera até atingir a superfície, variando sua taxa de absorção. Isto resulta em uma intensidade radiativa e um espectro solar variável ao longo da superfície da Terra (SANTOS, 2011).

A comparação entre diferentes tipos de dispositivos fotovoltaicos e sua caracterização seguem normas de padronização definidas pela IEC (*International Electrotechnical Commission*, 1995), as quais estabelecem as condições fundamentais nas normas IEC 904-1, 904-3, 904-5 e 904-9. Estas determinam os

procedimentos de medida para caracterização de células solares (HAR-LAVAN *et al.*, 2009). Esta padronização leva em consideração a distribuição espectral da radiação solar incidente sobre a superfície terrestre, considerando uma intensidade de radiação de 1000 W/m^2 , com espectro de radiação denominado de AM 1.5²⁹, com uma temperatura ambiente de 25°C .

Observando a (FIGURA 18), a distância entre os pontos Z e 0 (Z0), representa a distância que a radiação solar percorre com o Sol em seu zênite. Já S0, é a distância percorrida pela radiação na atmosfera em função da inclinação do Sol com seu zênite. Considerando AM (0), como o espectro solar fora da atmosfera terrestre e AM (1.0), o espectro da radiação para uma incidência normal à superfície, tem-se que AM (1.5), corresponde ao espectro para uma inclinação de 48.2° em relação ao zênite (HAR-LAVAN *et al.*, 2009).

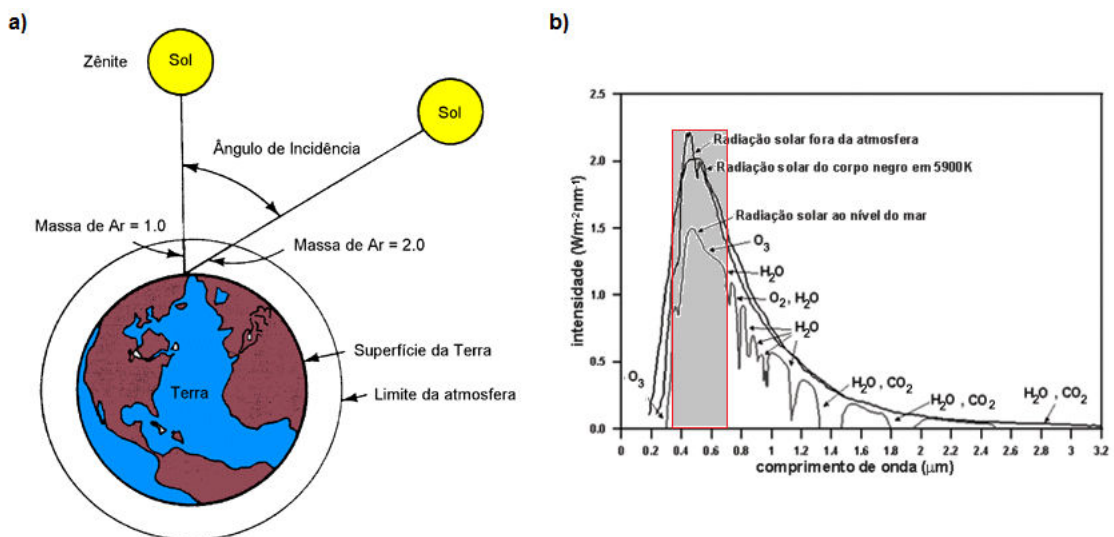


FIGURA 18 – a) Apresentamos o esquema ilustrando os diferentes coeficientes de AM em relação à sua posição e posição do sol. b) Apresenta-se a irradiância espectral da atmosfera terrestre, em destaque a região do espectro visível, adaptado de Santos (2011).

As condições do espectro solar para a caracterização dos dispositivos são reproduzidas em laboratório com a utilização de um simulador solar - Newport Oriel Instruments 67005, o qual fornece luz na intensidade e espectro solar adequados, devido à calibração prévia.

²⁹ AM, do termo em ingles *Air Mass*.

A comparação e caracterização dos diferentes dispositivos fotovoltaicos desenvolvidos com as mais diferenciadas otimizações devem observar alguns parâmetros, os quais são importantes para avaliar o desempenho entre os mesmos. Partindo das curvas típicas de densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$) e das respostas espectrais, são determinados os principais parâmetros que possibilitam comparar dois ou mais dispositivos: eficiência quântica externa (IPCE³⁰), tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η), estes parâmetros serão discutidos a seguir.

2.2.2 Eficiência Quântica Externa (IPCE)

Os valores resultantes das curvas $J \times V$ não são suficientes para caracterizar as células solares, assim como não trazem informações sobre as características ópticas das mesmas. Para um melhor estudo da eficiência do dispositivo, faz-se necessário, medir a eficiência em todos os comprimentos de onda dos fótons incidentes que são convertidos em elétrons (CHOY *et al.*, 2013).

Esta relação fornece a relação entre o número de portadores de cargas que participam da fotocorrente e o número de fótons incidentes na camada fotossensível, avaliados para cada comprimento de onda aplicado ao dispositivo (YAMAMOTO, 2010; CHOY *et al.*, 2013). O IPCE é obtido pela relação (NUNZI, 2002):

$$IPCE(\%) = 1240 \frac{J_{sc}}{I_0 \lambda}, \quad (3)$$

na qual J_{sc} é a densidade de fotocorrente dada em $\mu A/cm^2$, λ é o comprimento de onda em nanômetros (nm), I_0 é a intensidade de luz incidente em W/m^2 e 1240 é o fator de conversão de energia em comprimento de onda. O valor 1240 é o resultado dos ajustes dos parâmetros J_{sc} em $\mu A/cm^2$, I_0 em W/m^2 e λ em nm. Com a percentagem já incluída neste valor, o IPCE corresponde a uma medida percentual da eficiência de conversão de luz monocromática incidente.

³⁰ IPCE sigla em inglês de Incident Photon Converted in Electron Efficiency.

A forma da curva gerada pelo IPCE depende da curva de absorção da camada ativa. A variação do IPCE é geralmente perceptível quando são aplicadas técnicas para melhorar a absorção, em comprimentos de onda específicos, resultando em melhoras no IPCE correspondente (CHOY *et al.*, 2013).

2.2.2.1 O espectro dinâmico

O espectro dinâmico ou resposta espectral é obtido pela medida da resposta elétrica do dispositivo quando o mesmo está iluminado com luz monocromática, em uma gama de comprimentos de onda. E a resposta é obtida sem aplicação de tensão, ou seja, é o valor medido da fotocorrente de curto circuito (J_{sc}).

A eficiência quântica externa ou IPCE é obtida pela relação da fotocorrente medida pela intensidade da luz monocromática incidente no dispositivo.

Para obter o espectro dinâmico, utilizou-se de um sistema para realizar as medidas conforme a (FIGURA 19) o qual consiste na detecção da fotocorrente:

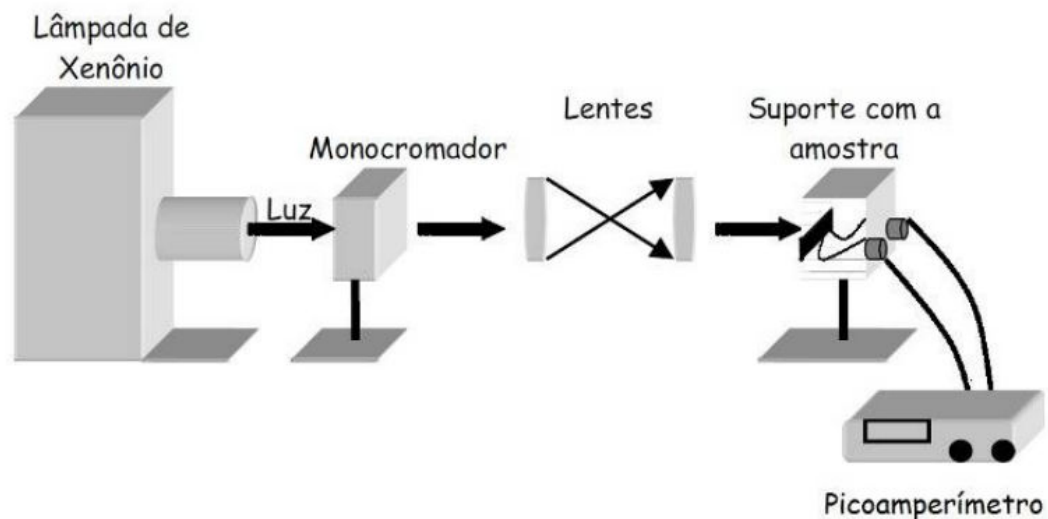


FIGURA 19 – Representação esquemática de um sistema de medida da fotocorrente (YAMAMOTO, 2010). A luz emitida pela lâmpada de xenônio passa pelo monocromador onde um sistema de lentes, faz a luz incidir sobre a amostra. O conjunto é interligado ao picoamperímetro e a um microcomputador que fornece os parâmetros utilizados a partir dos dados coletados.

O posicionamento dos elementos ocorre de modo que a intensidade da luz que incide sobre o dispositivo seja uniforme. Para as medidas realizadas no equipamento, utilizamos uma lâmpada de xenônio Oriel 6902 com potência máxima de 150 W conectada em um monocromador Oriel 77700, responsável pela difração da luz nos comprimentos de onda desejados. Um feixe luminoso da lâmpada passa pelo monocromador e por um sistema de lentes até a amostra.

A amostra é conectada a um picoamperímetro Keithley 6487, o qual mede o valor da fotocorrente gerada. O monocromador é ligado a um computador por uma interface serial com controle através de software. Este fornece os parâmetros utilizados nas medidas, convertendo os dados coletados para a análise posterior.

A intensidade de luz (I_0) é obtida pelo cálculo do valor do espectro dinâmico de um fotodetector comercial de silício, quando este é colocado no lugar da amostra. Como a área do fotodetector é conhecida, obtêm-se a densidade de corrente de curto circuito em A/m^2 . A responsividade do fotodetector é um dado conhecido (via fabricante) que mostra a resposta em A/W para cada comprimento de onda. Dividindo os valores da densidade de corrente em A/m^2 pela responsividade em A/W , obtemos a intensidade de luz incidente, que é dada em W/m^2 .

2.2.3 Tensão de circuito aberto (V_{OC}) e corrente de curto circuito (I_{SC})

Ao se estabelecer conexão entre os materiais orgânicos das camadas ativas com o eletrodo inorgânico, surge um nivelamento de cargas destes materiais e suas diferentes funções trabalho, até que o equilíbrio seja alcançado (YOSHINO *et al.*, 1993). Ocorre então um equilíbrio do potencial eletroquímico dos materiais (a tendência de uma espécie química adquirir elétrons, segundo Usberco(2002)), criando um campo elétrico homogêneo no interior do dispositivo, conforme mostra a (FIGURA 20(a)).

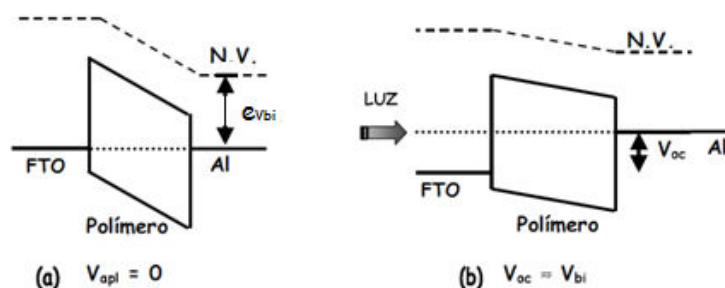


FIGURA 20 – Diagrama esquemático que mostra um dispositivo fotovoltaico FTO/Polímero/Al no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi FIGURA 20(a) iluminado, FIGURA 20(b) a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built-in* em temperatura ambiente. N.V - nível de vácuo, adaptado de Nodari (2005).

Quando o dispositivo é iluminado, depois da dissociação dos éxcitons, as cargas são conduzidas para os eletrodos pelo campo elétrico intrínseco, o qual aumenta a energia do eletrodo com a menor função trabalho (ϕ_1), reduzindo a energia de Fermi³¹ do eletrodo com maior função trabalho (ϕ_2)³². Chegando próximo à condição de banda plana, a diferença de potencial criada é nomeada como tensão de circuito aberto (V_{oc}), (NODARI, 2005).

No caso de dispositivos em heterojunção de um material doador de elétrons e um material aceitador, o V_{oc} está diretamente relacionado com a diferença de energia entre o HOMO do material doador e o LUMO do aceitador, conforme representado na (FIGURA 21).

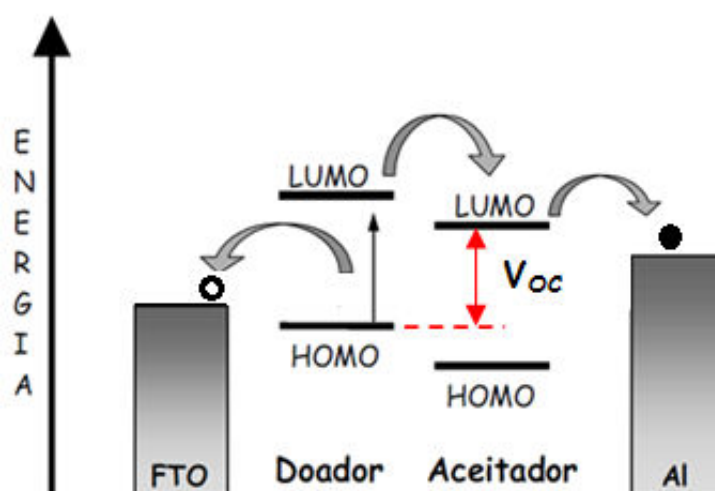


FIGURA 21 – O valor do V_{oc} para um dispositivo em bicamada.

³¹ A energia de Fermi corresponde à energia do nível ocupado mais energético em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto.

³² A formação do equilíbrio eletroquímico já produz essa variação independentemente da presença de luz.

O V_{OC} pode ser obtido da curva típica de $J \times V$ de um dispositivo sob iluminação quando a corrente passando pelo circuito é zero. Sob temperaturas reduzidas, a iluminação poderá levar à condição de banda plana e o valor do V_{OC} será idêntico ao potencial de *built in* (V_{bi})³³. O potencial de *built in* é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos. Quando em temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente alcançada e necessita de uma pequena correção, a qual deve ser adicionada ao V_{OC} para obter o V_{bi} (MALLARAS *et al.*, 1998).

A densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) é o valor de fotocorrente sem tensão aplicada. Essa quantidade é resultado do campo interno gerado pelos eletrodos e pelas propriedades de transporte do material. O valor da J_{SC} pode ser obtida da curva típica de $J \times V$ de um dispositivo sob iluminação quando a tensão sobre o circuito é zero.

2.2.4 Curva característica $J \times V$ (Densidade de corrente x Tensão)

A resposta elétrica das células fotovoltaicas é obtida a partir da curva característica da densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$). Informações como J_{SC} , V_{OC} , FF, potência máxima e a eficiência são retiradas da curva $J \times V$, do dispositivo, quando o mesmo encontra-se iluminado.

Quando o dispositivo é iluminado surge a tensão V_{OC} . Com os contatos do dispositivo em curto-circuito (ou mesmo sem quaisquer cargas aplicadas) observa-se a corrente de curto-circuito (J_{SC}). Para qualquer resistência (R_L) à carga aplicada, a célula produz uma tensão V inferior a V_{oc} e uma corrente i tal que:

$$V = R_L \cdot i(V), \quad (4)$$

sendo $i(V)$ determinada pela curva característica $J \times V$ da célula sobre iluminação. A curva na (FIGURA 22) ilustra o comportamento idealizado de um dispositivo fotovoltaico. O eletrodo com a maior função trabalho, neste caso, é polarizado positivamente e o eletrodo de menor função trabalho, negativamente. A curva no

³³ V_{bi} (Potencial de *Built-in*), expressa a diferença de potencial que existe por meio de uma junção em equilíbrio.

escuro é a representação da resposta para um diodo retificador onde existe corrente elétrica apenas para a tensão diretamente aplicada.

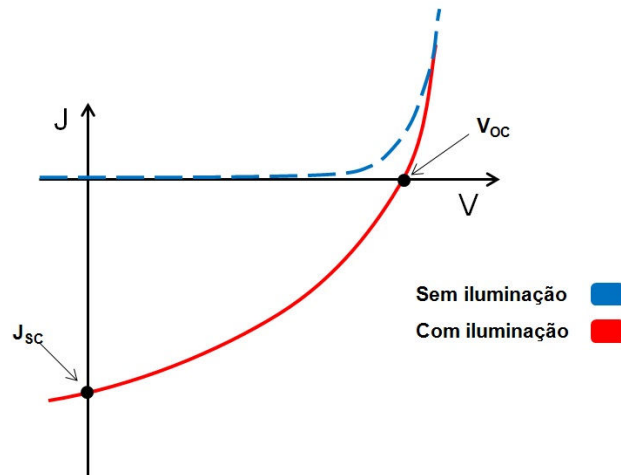


FIGURA 22 - Curvas características de corrente-tensão ($J \times V$) para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro também chamado de curva retificadora (linha tracejada) e com iluminação (linha cheia). Na figura estão representados alguns dos parâmetros do dispositivo: corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}).

Analisando o diagrama de bandas simplificado apresentado na figura abaixo, pode-se entender a curva $J \times V$ na (FIGURA 22).

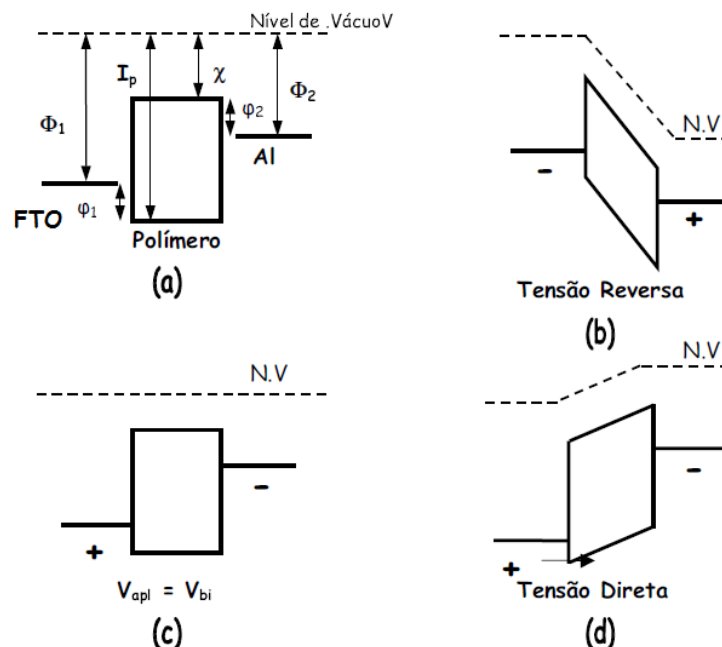


FIGURA 23 - Diagrama de bandas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o FTO e o alumínio e a camada ativa composta por um polímero semiconductor. FIGURA 23(a) materiais antes do contato; FIGURA 23(b) em tensão reversa aplicada, diodo retificador; FIGURA 23(c) tensão direta aplicada igual ao potencial de *built-in*; FIGURA 23(d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta. Φ_1/Φ_2 : função trabalho dos eletrodos, I_p : potencial de ionização e c : afinidade eletrônica do polímero, ϕ_1 , ϕ_2 : alturas de barreira para injeção de buracos e elétrons respectivamente (CANESTRARO, 2004).

A (FIGURA 23) representa os níveis de energia do dispositivo para os materiais FTO e Al (cujos valores de função trabalho são 4,4 e 4,2 eV respectivamente) (CANESTRARO, 2004), como eletrodos e um polímero semiconductor como camada fotossensível nas seguintes situações: (FIGURA 23a) antes do contato, (FIGURA 23b) em tensão reversa aplicada, (FIGURA 23c) quando a tensão aplicada é igual ao potencial de *built-in* e (FIGURA 23d) quando a tensão aplicada é maior que o potencial de *built-in*. Em tensão reversa aplicada, correspondente ao segundo quadrante da (FIGURA 23b), o FTO é polarizado negativamente e o alumínio, positivamente. Desta forma, as alturas de barreira para injeção de elétrons pelo FTO e injeção de buracos pelo alumínio são altas o suficiente para impedirem a geração de corrente elétrica no dispositivo. Assim, o diodo não conduz corrente elétrica em tensão reversa (para a curva no escuro).

A medida, em que se aplica tensão direta ao dispositivo, o FTO é polarizado positivamente e o Al, negativamente, ocorre à situação onde o potencial aplicado se iguala ao potencial de *built-in* (V_{bi}) e a condição de banda (V_{apl}), retorna à condição plana, como representado na (FIGURA 23c).

Após atingir este valor, com o aumento da polarização positiva sobre o FTO e da polarização negativa sobre o alumínio ($V_{apl} \gg V_{bi}$), surge uma corrente elétrica que é favorecida pela injeção de buracos do FTO para o nível HOMO do polímero, como mostra a (FIGURA 23d).

Para a curva sob iluminação a geração de portadores de carga pela absorção de luz produz uma corrente elétrica em tensão reversa aplicada. Com a criação de éxcitons pela absorção de luz (buracos no nível HOMO e elétrons no nível LUMO) e posterior dissociação, o campo elétrico interno da camada fotossensível irá favorecer o transporte de cargas aos eletrodos, gerando a fotocorrente conforme a (FIGURA 24) que corresponde à região $V < V_{OC}$ para a curva vermelha na (FIGURA 22).

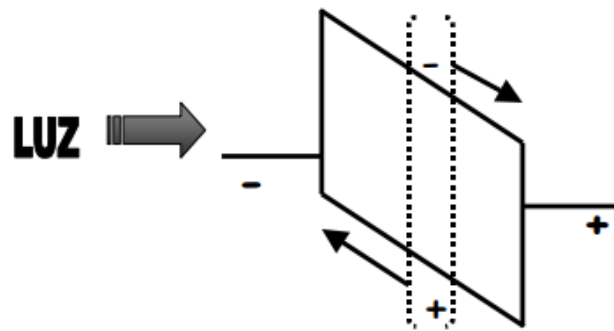


FIGURA 24 - Diagrama simplificado que mostra a geração da fotocorrente com iluminação e em tensão reversa aplicada, adaptado de Nodari (2005).

Retomando a curva característica $J \times V$, sob iluminação, da análise de seus parâmetros podem ser obtidos os valores fundamentais para caracterização do dispositivo fotovoltaico. Descrevemos estes pontos abaixo, conforme estão representados na (FIGURA 25).

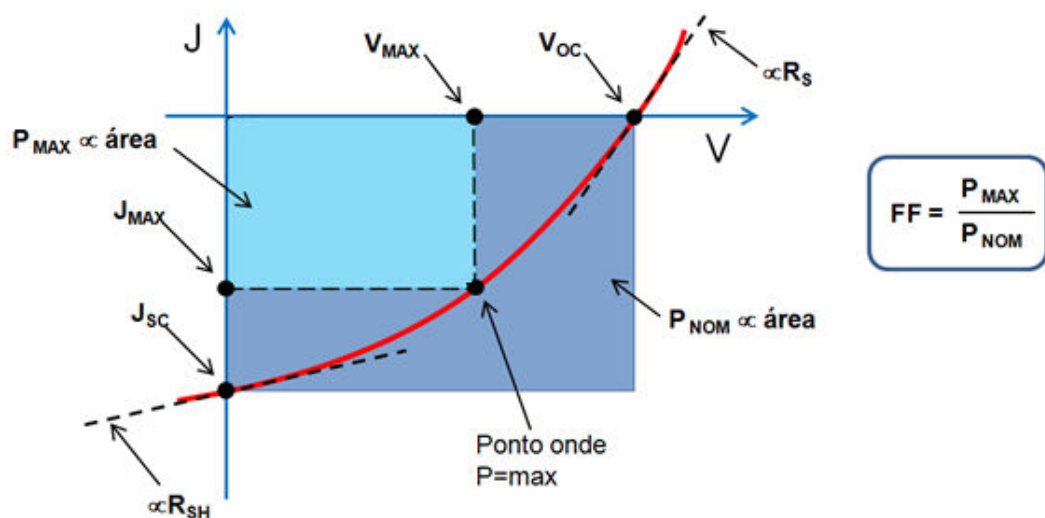


FIGURA 25 - Curva característica de um dispositivo fotovoltaico sob iluminação e seus parâmetros relevantes que podem ser tirados desta curva, adaptado de Nodari (2005). As resistências R_S e R_{SH} são proporcionais aos coeficientes angulares das retas tangentes indicadas.

Da curva $J \times V$, conforme representado na (FIGURA 25), retira-se os parâmetros: tensão de circuito aberto (V_{OC}), Tensão máxima (V_{max} – *Maximum voltage*), densidade de corrente máxima (J_{max} – *Maximum current density*),

densidade de corrente de curto (J_{SC}); Resistência de fuga³⁴ (R_{SH} – *Shunt Resistance*), potência máxima (P_{max} – *Maximum power*), potência nominal (P_{nom} – *nominal power*); fator de preenchimento (FF – Fill fator). Estes parâmetros serão detalhados na sequência.

A relação destes parâmetros com a eficiência pode ser percebida ao se observar o formato da curva na (FIGURA 26). Uma curva mais fechada indica um alto valor de FF, que relaciona as potências máxima e nominal do dispositivo, quanto mais próximos estes valores, mais eficiente é o dispositivo. Quanto às resistências estas agem de modo a reduzir a eficiência sendo relacionadas com a recombinação de cargas e as perdas de energia por calor.

A (FIGURA 26) apresenta a curva $J \times V$ para um dispositivo real e um dispositivo ideal, observa-se que grandes valores de V_{OC} , J_{SC} e FF são obtidos para altos valores de R_{SH} e reduzidos valores de R_S .

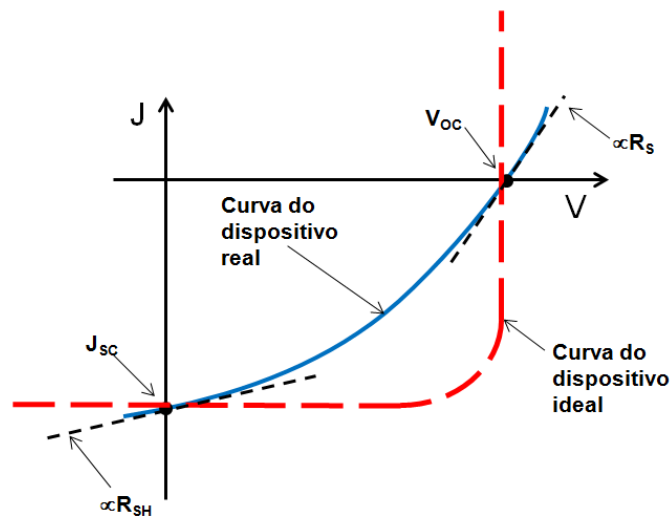


FIGURA 26 – Comparação entre as curvas de um dispositivo ideal e de um dispositivo real, Adaptado de Aernouts (2006).

Circuitos elétricos equivalentes são costumeiramente utilizados para descrever o comportamento elétrico de dispositivos semicondutores complexos, associando de várias maneiras componentes elétricos ideais, tais como diodos, fontes de corrente ou tensão, resistências etc. A (FIGURA 27) representa o circuito equivalente geralmente usado para estudar as células solares inorgânicas. Apesar

³⁴ Também é comum ser referenciada como resistência de shunt.

dos semicondutores orgânicos apresentarem processos específicos, podendo diferir dos inorgânicos, os principais mecanismos de perdas são os mesmos, permitindo assim a aplicação deste circuito em ambos os casos (HUANG *et al.*, 2010).

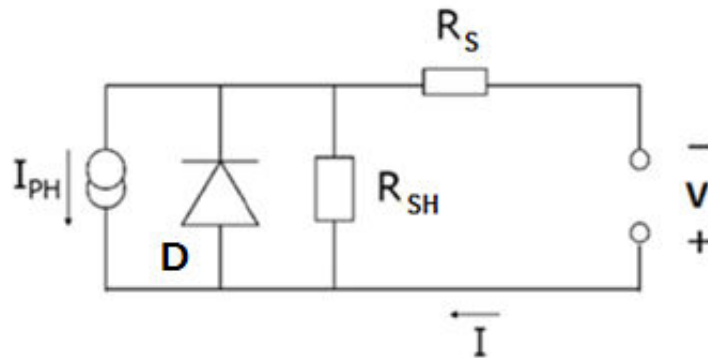


FIGURA 27 – Esquema do circuito equivalente de uma célula solar. I_{PH} representa a fotocorrente, R_{SH} e R_S representam respectivamente as Resistências de fuga (resistência de shunt) e de série, adaptado de Aernouts (2006).

Basicamente o circuito consiste em uma fonte de corrente constante, paralela a um diodo. Esta fonte de corrente é supostamente polarizada, independente e representa a corrente (I) gerada no dispositivo devido à luz incidente. Seu valor pode, assim, variar de acordo com a intensidade da iluminação. A resistência em série e a resistência de *Shunt*, R_S e R_{SH} respectivamente, são adicionalmente incluídas para explicar o comportamento não ideal da curva $J \times V$, conforme descrito na (FIGURA 26).

A resistência R_{SH} é resultado das perdas por recombinação dos portadores de carga junto à interface doador/aceitador ou durante o transporte entre os elétrodos. Isto ocorre para pequenas tensões aplicadas, quando ($V \leq V_{OC}$), o diodo não conduz. Assim, a densidade de corrente é determinada apenas por R_S e R_{SH} , sendo que R_{SH} é tipicamente muito maior do que R_S . Nas condições ideais, R_{SH} deve ser a maior possível, de modo que a corrente seja transferida aos contatos não sendo assim dissipada por perdas internas (TRINDADE, 2010). A resistência R_S representa as propriedades de transporte dos portadores (elétrons e buracos) em cada um dos seus meios específicos (RODRIGUES, 2008), que pode ser afetada pela existência de armadilhas, pela morfologia do filme ou outras barreiras. A resistência em série (R_S) aumenta também com o aumento da distância que os portadores têm que percorrer, ou seja, um aumento da espessura das camadas que

constituem o dispositivo. A resistência em série é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo, e leva ao comportamento linear das curvas $J \times V$ (CANESTRARO, 2010), para $V \gg V_{OC}$. O valor de R_s pode ser estimado determinando a inclinação da curva quando $V = V_{OC}$. Isto se deve ao fato de que para tensões superiores a V_{OC} , a corrente que passa no diodo se torna muito maior do que a corrente que passa em R_{SH} de forma que R_s passa a dominar a forma da curva J-V (HARRISON *et al.*, 1997).

O diodo ideal D é o responsável pelo formato não linear da curva $J \times V$. A curva característica do diodo, entretanto, somente será igual ao comportamento $J \times V$ de toda a célula ideal caso $R_s \Rightarrow 0 \Omega$ e $R_{SH} \Rightarrow \infty \Omega$ (CANESTRARO, 2010), comportamento ideal.

2.2.5 Fator de preenchimento (FF).

O fator de preenchimento (FF) fornece o valor do máximo de energia elétrica que pode ser retirado da célula fotovoltaica. Seu valor é obtido da razão entre a potência máxima extraída do dispositivo e a potência nominal do mesmo (SILVA, 2010). O valor do FF pode ser definido pela relação entre os retângulos descritos na (FIGURA 25).

A equação, abaixo fornece o valor do FF.

$$FF = \frac{V_{Max} \times J_{Max}}{V_{OC} \times J_{SC}} . \quad (5)$$

Na equação acima, V_{max} e V_{OC} correspondem à tensão máxima e a tensão de circuito aberto respectivamente, ambas dadas em volts. J_{max} é a densidade de corrente máxima e J_{sc} é a densidade de corrente de curto circuito (ver FIGURA 25) ambas dadas em mA/cm².

No caso de um dispositivo ideal, sem considerarmos perdas por recombinação e dissipação de energia por efeito Joule nos contatos e no interior da

camada ativa (ROTH, 1995), FF é 100% igual à unidade, e a forma da curva J x V seria um retângulo. Porém, esse valor não pode ser alcançado. Mesmo em dispositivos inorgânicos, FF atinge valores em torno de 90% (QIAB *et al.*, 2013).

Um dos pontos de maior interesse sobre os dispositivos fotovoltaicos diz respeito à eficiência na conversão de potência (η), o qual relaciona a máxima potência elétrica gerada pelo dispositivo (P) e a potência da luz incidente (P_{in}). Assim, temos que:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{J_{max} \cdot V_{Max}}{I_0}, \quad (6)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento FF, a expressão para o cálculo de η é:

$$\eta = FF \cdot \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{I_0}. \quad (7)$$

O formato das curvas J x V influencia fortemente o fator de preenchimento e a eficiência de conversão de potência. A potência teórica máxima que poderia ser extraída do dispositivo no caso ideal é o produto de J_{sc} por V_{oc} , o que resultaria em um FF igual a 1 (ou 100%). O aumento das resistências de contato e da espessura da camada ativa leva a um aumento da resistência em série do dispositivo.

2.2.6 Corrente limitada por Carga Espacial

Quando um dos eletrodos fornece mais carga do que o semicondutor pode transportar e o contato de saída (segundo eletrodo) não consegue injetar a quantidade necessária dos portadores de cargas opostas para compensar a carga espacial interna, a corrente é limitada por carga espacial (SCLC)³⁵, processo de

³⁵ SCLC: do inglês *Space Charge Limited Current*, corrente limitada por carga espacial.

transporte que ocorre com frequência no caso de diodos de polímeros conjugados devido à sua baixa mobilidade (CAMPBELL *et al.*, 1997; BLOM *et al.*, 1996).

Nas aplicações em dispositivos orgânicos, considera-se “ôhmico” o contato quando este forma uma baixa barreira de potencial ($< 0,3$ eV) (MALLIARAS *et al.*, 1998) com o material semiconductor e garante injeção suficiente de carga para alcançar corrente limitada por carga espacial em altos campos elétricos.

Para um semiconductor isento de armadilhas (defeitos estruturais, impurezas) o transporte de cargas é descrito pela mobilidade (μ) que é média da velocidade de fluxo do portador por unidade de campo interno. Para baixas tensões onde a densidade de cargas, durante o equilíbrio, é maior do que a densidade de cargas injetadas, a densidade de corrente depende linearmente do campo aplicado (regime ôhmico) sendo fornecida pela equação:

$$J = q \cdot n_0 \cdot \mu \cdot \frac{V}{L}, \quad (8)$$

onde n_0 é a densidade de portadores de cargas no equilíbrio, L é a espessura do polímero, q é a carga eletrônica e μ é a mobilidade. Em altas tensões, quando a densidade de carga injetada é muito maior que n_0 , a corrente torna-se quadraticamente dependente com a tensão aplicada. A lei de Mott-Gurney fornece então a densidade de corrente limitada por carga espacial (SCLC) sem armadilhas (MALLIARAS *et al.*, 1998), conforme a equação abaixo:

$$J = \frac{9}{8} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu \cdot \frac{V^2}{L^3}. \quad (9)$$

Onde q é a carga elementar, ε é a constante dielétrica do polímero, e ε_0 é a permissividade do vácuo. A mobilidade aumenta abruptamente quando ocorre o preenchimento das armadilhas. Entre essas regiões de preenchimento $J \approx V^2$, com a mobilidade dada pela mobilidade efetiva descrita pela equação:

$$\mu_e = \mu \cdot \frac{n}{n+n_t}, \quad (10)$$

onde n e n_t são as densidades de cargas livres e “armadilhas”, respectivamente. A SCLC neste caso pode ser escrita com a mobilidade efetiva,

$$J = \frac{9}{8} \cdot q \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \mu_e \frac{V^2}{L^3}. \quad (11)$$

Esse comportamento quadrático de J (densidade de corrente) por V (tensão) já foi observado em dispositivos do tipo bicamada como será visto mais adiante. Este modelo será usado nas curvas $J \times V$ dos dispositivos com estrutura monocamada, para verificar a densidade de cargas em equilíbrio.

A (FIGURA 28) resume regiões descritas na análise da mobilidade dos portadores de carga, apresentando as regiões características descritas acima.

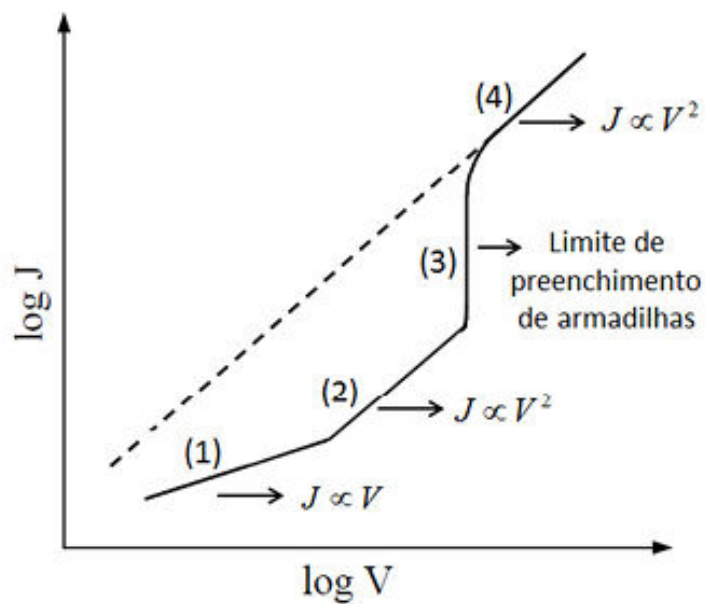


FIGURA 28 – Representação esquemática da curva $J \times V$ (escala log-log), com as regiões de interesse para análise da mobilidade: (1) região de regime ôhmico, (2) Lei de Mott-Gurney na região com a presença de armadilhas rasas, (3) região de limite de preenchimento de armadilhas, (4) Lei de Mott-Gurney na ausência de armadilhas, adaptado de Pope *et al.*, (1999).

2.2.6 As células solares orgânicas e as técnicas para aumento de eficiência.

Os primeiros estudos sobre células solares orgânicas utilizando estrutura em bicamada foram publicados por Tang (1986). O dispositivo apresentava uma eficiência na conversão de luz em eletricidade de aproximadamente 1%, utilizando como material doador a Ftalocianina de cobre (CuPc) e Perileno Tetracarboxílico (PV) como material aceitador. Já Halls *et al.* (1996) utilizando ITO³⁶/PPV³⁷/C₆₀/Al em células de heterojunção com duas camadas obtiveram um aumento significativo na eficiência das células, aproximadamente 9% em relação a célula desenvolvida por Tang. Células solares orgânicas vêm sendo desenvolvidas com polímeros conjugados em diferentes estruturas³⁸ e combinações com outros materiais e apresentando eficiências maiores que 11,1% (QIAB *et al.*, 2013; CLARKE *et al.*, 2008), para conversão de potência (IEA, 2014). Quando comparadas com as células solares inorgânicas feitas com silício cristalino, com eficiências em torno de 27,6% (MACEDO *et al.*, 2011), revelam um dos problemas das células fotovoltaicas orgânicas: a baixa eficiência.

Comercialmente, as células solares orgânicas podem ser consideradas menos onerosas em termos de custos³⁹, mas ainda necessitam vencer alguns desafios como: aumentar sua estabilidade e eficiência, o encapsulamento do dispositivo⁴⁰ e os novos processos de fabricação. Durante os primeiros anos de estudos sobre esta tecnologia, vários grupos de pesquisa buscaram aperfeiçoar sua metodologia de fabricação. Entretanto, a melhoria da eficiência necessita ainda de uma compreensão detalhada dos processos fundamentais que ocorrem nas células solares orgânicas.

O tratamento térmico melhora significativamente a eficiência de células fotovoltaicas em até uma ordem de grandeza, em grande parte através do aumento da corrente de curto-circuito (J_{SC}) e do fator de preenchimento (FF) (CLARKE *et al.*, 2008), estes parâmetros serão abordados no próximo capítulo.

³⁶ ITO (óxido de estanho dopado com índio), outro material utilizado frequentemente como o FTO, para formar o eletrodo transparente.

³⁷ PPV é um polímero conjugado, [poly(phenylene vinylene)].

³⁸ Estruturas em monocamada, heterojunção em bicamada, heterojunção de volume, Tandem (células com múltiplas camadas) são algumas das estruturas desenvolvidas e estudadas por vários pesquisadores no desenvolvimento das células fotovoltaicas orgânicas.

³⁹ Considerando uma produção em grande escala.

⁴⁰ Entenda-se por encapsulamento a colocação de uma camada de proteção sobre o dispositivo a qual reduz sua degradação.

Dispositivos com estrutura em bicamada, fabricados com F8T2/C₇₀⁴¹, apresentam uma eficiência de 3,4% após tratamento térmico de 200 °C (MACEDO *et al.*, 2011), resultado atribuído a uma melhor organização da cadeia e rugosidade do filme. Entretanto, a aplicação desta técnica acaba sendo inviável para aplicações em grandes áreas, em geral é uma técnica para aplicação em laboratórios. Outro ponto problema do tratamento térmico é quanto a sua utilização em substratos flexíveis, geralmente mais sensíveis à ação do calor, o que limita um pouco sua aplicação industrial.

Em termos de construção do dispositivo, uma possibilidade é a utilização de substratos flexíveis que melhorando a absorção da radiação para ângulos de incidência maiores (CLARKE *et al.*, 2008; FRADLER *et al.*, 2014).

A eficiência final das células fotovoltaicas orgânicas é significativamente afetada por vários fatores como sua capacidade quanto à absorção de luz e dissociação dos éxcitons, eficiência do transporte de carga e da coleta de portadores de carga. No entanto, uma morfologia que influencie diretamente no aumento da eficiência de dissociação e transporte de cargas nas camadas ativas raramente pode ser gerada espontaneamente durante a formação do filme. Alguns métodos, tais como tratamento térmico ou a aplicação de solventes com aditivos, são utilizados para modificar a morfologia das camadas ativas, podendo otimizar o desempenho do dispositivo (AICH *et al.*, 2010; PEET *et al.*, 2007).

Dentre as possibilidades já pesquisadas para melhorar a eficiência, o uso de aditivos é uma metodologia relativamente recente. Este método, possibilitando alta eficiência na separação de carga combinada com a redução os custos de fabricação associados com o processamento, é uma solução em potencial para aplicação em substratos flexíveis (PEET *et al.*, 2007). Outra possibilidade na qual a aplicação de aditivos também apresenta vantagens está na possibilidade de sua aplicação na fabricação em grande escala de dispositivos, utilizando técnicas de impressão convencional, como impressão por jato de tinta, rolo para rolo - “*Roll to Roll*”, flexografia, “*silkscreen*” etc. O uso de aditivos químicos resulta em um aumento significativo da eficiência das células solares orgânicas, sendo um método bastante simples em comparação com os outros tratamentos (GREEN *et al.*, 2011). Entretanto o mecanismo de funcionamento envolvido no aumento da eficiência pelo uso do aditivo ainda não é bem entendido.

⁴¹ C₇₀ – fullereno.

A melhoria considerável da eficiência de conversão de potência (η) em dispositivos pela modificação da morfologia das camadas ativas, utilizando aditivos, vem sendo estudada por alguns grupos de pesquisa, tornando-se um método mais atraente devido à sua simplicidade e compatibilidade de produção em comparação com o tratamento térmico (GREEN *et al.*, 2011; HOVEN *et al.*, 2010). Aplicar tratamento térmico em substratos flexíveis, por exemplo, pode ser inviável. Neste trabalho, utilizou-se como aditivo o 1,8 Diiodooctano. Alguns dos aditivos já reportados na literatura são do grupo dos alceno tióis: 1,3-propanedithiol, 1,4-butanedithiol, 1,6-hexanedithiol e 1,8-octanedithiol (PEET *et al.*, 2007).

A inclusão destes aditivos em dispositivos, com P3HT e fulereno, por exemplo, resultaram em valores de eficiências entre 2,8% a 5,5%. Esta abordagem oferece a possibilidade com grande potencial para introduzir modificações na morfologia em dispositivos de heterojunção durante a fabricação do dispositivo, sem necessitar de posterior tratamento térmico (PEET *et al.*, 2007).

Moon *et al.* (2010), reportam o uso de 1-cloronaftaleno (CN) como aditivo para aumentar a eficiência das células solares BHJ.

2.3 Preparação do ânodo (eletrodo transparente)

O ânodo, para os dispositivos fotovoltaicos desenvolvidos, possui uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), por suas características de condutividade e transparência. A deposição do filme de FTO é feito pela técnica de pirólise de spray. A técnica é um dos processos de deposição mais simples e baratos, o qual permite obter filmes homogêneos em grandes áreas (MARTIN *et al.*, 2006). Os filmes obtidos possuem valores de função trabalho de 4,3 eV e resistência de 10 a 20 Ω/cm (LOUWERUKI *et al.*, 2003).

As lâminas utilizadas nos dispositivos passam por um processo de litografia. A técnica consiste na corrosão da lâmina de FTO com pó de zinco (Zn) e ácido clorídrico (HCl). As regiões com FTO que permanecerão sobre o substrato de vidro são protegidas com fita adesiva e as regiões em que se deseja remover a camada de FTO são recobertas com pó de zinco diluído em água, conforme mostra a

(FIGURA 29). Na sequência, mergulham-se as lâminas em uma solução de ácido clorídrico e água na proporção 1:1 e as regiões desprotegidas são corroídas. Limpam-se as lâminas com água destilada para remover os resíduos. Após retirar a fita adesiva, as lâminas passam por um novo processo de limpeza para remoção de impurezas e dos resíduos da cola proveniente da fita adesiva. Neste processo é utilizado uma mistura de acetona, álcool isopropílico e água destilada, em banho ultrassônico durante 20 minutos. Depois de concluída a limpeza as lâminas são secas com nitrogênio comprimido.

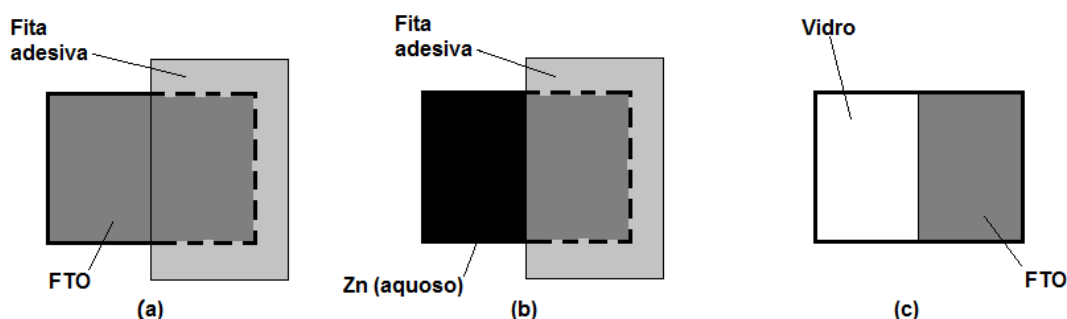


FIGURA 29 – Processo de corrosão do FTO: (a) protegendo a região de FTO que permanecerá no substrato com fita adesiva, (b) recobrindo a região que será corroída e (c) lâmina pronta após a corrosão e remoção da fita adesiva.

Ao finalizar o primeiro eletrodo, deposita-se o polímero condutor PEDOT: PSS (poli (3,4-etileno dioxitiofeno)-poli (4-estireno sulfonado)), que é um material vendido e produzido pela empresa Sigma Aldrich®. Os filmes de PEDOT-PSS sobre o FTO são depositados pelo método de centrifugação (*spin coating*): o substrato de FTO é posicionado sobre uma base giratória cuja velocidade e tempos de rotação são controlados. Os filmes obtidos por esta técnica são homogêneos e as espessuras podem ser facilmente controladas e reproduzidas. Para todos os dispositivos estudados neste trabalho, a deposição da solução de PEDOT-PSS foi feita com velocidade de 900 rotações por minuto (RPM) durante 80 segundos. Após a deposição, as amostras são submetidas a um tratamento térmico em uma estufa à vácuo a 100 °C durante 20 minutos para secar o solvente.

2.4 Preparação das camadas ativas

Os efeitos da adição de DIO na camada de F8T2 foram estudados em dois sistemas diferentes de dispositivos:

- Monocamada, na qual os filmes do copolímero com aditivo são dispostos entre dois eletrodos, sobre um dos eletrodos é evaporada uma camada de óxido de molibdênio (MoO_3) com aproximadamente 10 nm, para os estudos de mobilidade de portadores de carga. O MoO_3 muda a função trabalho do eletrodo de alumínio, criando uma barreira de potencial, assim essa camada adicional tem a função de criar um dispositivo portador majoritário de buracos.

Os dispositivos em monocamada foram preparados com concentrações entre 7,0 – 8,5 mg/mL. Com a mudança na concentração o filme fica mais espesso facilitando a análise da mobilidade dos portadores de carga.

- Bicamada, na qual a camada ativa é composta por filmes de F8T2 e uma camada do fulereno C_{60} .

Para os dispositivos em bicamada a solução de F8T2 (4,6 mg/mL) em clorobenzeno foi preparada com agitação magnética e aquecimento a 50 °C por 5 minutos. A seguir a solução foi resfriada até a temperatura ambiente. Na sequência o DIO foi adicionado. As concentrações utilizadas foram 0,5%, 1%, 1,5% e 3% em v/v. A solução resultante ficou em agitação magnética em temperatura ambiente por uma hora, quando então está pronta para a deposição por centrifugação. Todos os dispositivos (monocamada e bicamada) seguem este mesmo procedimento.

2.5 Dispositivos bicamada: FTO/PEDOT: PSS/F8T2/C60/Al

Os dispositivos de bicamada foram construídos da seguinte forma: a dispersão aquosa de poli (3,4-etilenodioxítiofeno): poli (4-estireno sulfonado)

(PEDOT: PSS) foi depositada sobre os substratos de FTO por centrifugação de 900 rpm durante 80 segundos, resultando em filmes com espessura média de 40 nm.

Após a deposição, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a uma temperatura de 100 °C por 20 minutos para evaporação do solvente.

Os filmes de F8T2 foram então depositados sobre os substratos de FTO/PEDOT:PSS por centrifugação a partir de soluções em clorobenzeno (C_6H_5Cl) com uma concentração de 4,6 mg/mL. O aditivo foi adicionado nas proporções de 0%, 0.5%, 1%, 1.5% e 3% em v/v.

Para todas as amostras, o tempo e a velocidade de centrifugação foram mantidos constantes: 80 segundos e 900 rpm, respectivamente. Em seguida, um conjunto de amostras, foi submetido ao tratamento térmico a 100 °C durante 20 minutos em vácuo. Um segundo conjunto não recebeu o tratamento térmico, secando o solvente ao ar livre.

Todos os conjuntos de dispositivos são levados para a evaporadora, recebendo uma camada de 30 nm de C_{60} e 80 nm de alumínio. A estrutura sanduíche dos dispositivos é ilustrada na (FIGURA 30).

Finalizado o processo, após a evaporação do Al, os dispositivos são submetidos a um novo tratamento térmico a 70 °C durante 5 minutos. Este procedimento, melhora a difusão dos cristalitos de C_{60} no polímero, contribuindo para um aumento na eficiência do dispositivo, aumentando a mobilidade dos portadores de carga (MIHAILETCHI *et al.*, 2006). Estes cristalitos difundem no polímero durante a evaporação, porém alguns ficam na superfície do polímero, não contribuindo na formação da camada ativa.

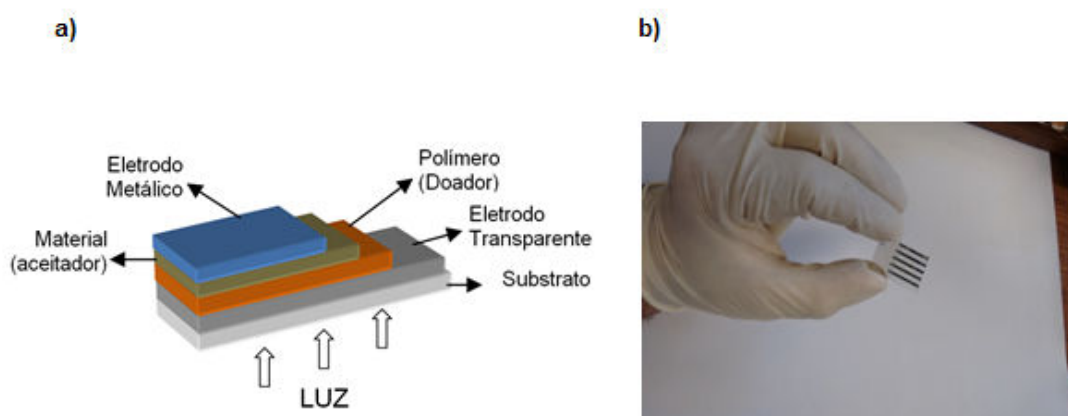


FIGURA 30 – a) Esquema da estrutura em bicamada b) O dispositivo depois de finalizado.

Ao final do processo de fabricação e de caracterização os dispositivos são avaliados quanto a sua espessura utilizando um perfilômetro (estes procedimentos serão detalhados nas próximas seções). No intento de aumentar a eficiência dos dispositivos com estrutura em bicamada, deve-se tentar obter a formação dos éxcitons o mais próximo possível da interface polímero/metal o que reduz os processos de recombinação. Por este motivo o controle na espessura da camada ativa é muito importante. Uma das maneiras de fazer este controle é ajustando os parâmetros usados na centrifugação, um ponto há ser analisado em trabalhos futuros, mas que não é o escopo deste trabalho.

2.6 Dispositivos monocamada: FTO/PEDOT: PSS/F8T2/MoO₃/Al

Os dispositivos em estrutura monocamada possuem a configuração conforme a (FIGURA 31). Neste trabalho, estes dispositivos foram utilizados somente para as medidas de mobilidade dos portadores de carga.

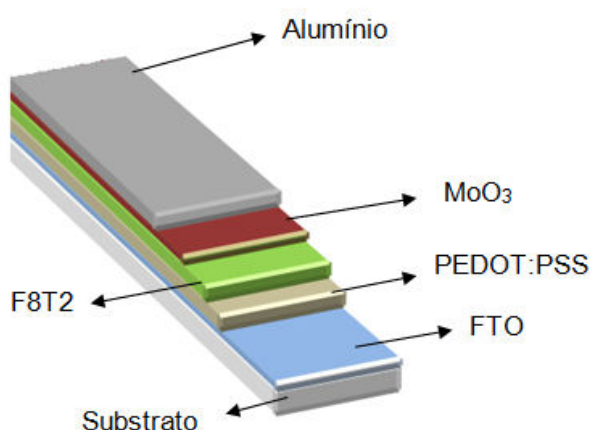


FIGURA 31 - Representação esquemática de um dispositivo em estrutura monocamada.

Os dispositivos foram construídos utilizando as soluções do F8T2 preparadas em concentrações entre 7,0 – 8,5 mg/mL. Esta mudança nas concentrações é necessária para aumentar a espessura do filme. O conjunto que foi submetido ao tratamento térmico foi desenvolvido com uma solução de polímero com concentração de 7 mg/mL. O conjunto sem tratamento térmico foi fabricado com

solução de polímero com concentração de 8,5 ml/mL. Estas diferenças ocorrem em função da necessidade de oferecer resistência à fotocorrente e os dois processos de construção do dispositivo devem possuir uma espessura considerável para que isso ocorra.

Todo procedimento segue o padrão citado na seção anterior. Foram fabricados dois conjuntos de amostras, sendo um submetido ao tratamento térmico a 100 °C durante 20 minutos em vácuo. O segundo conjunto não recebeu o tratamento térmico, secando o solvente ao ar livre.

Todos os conjuntos de dispositivos foram finalizados com a evaporação de uma camada de 10 nm de MoO_3 e 100 nm de alumínio. O MoO_3 muda a função trabalho do eletrodo de alumínio, criando uma barreira de potencial, assim essa camada adicional tem a função de criar um dispositivo portador majoritário de buracos.

2.7 Caracterização do dispositivo

2.7.1 UV VIS

As medidas de absorção de luz no espectro visível foram realizadas no laboratório do Grupo de Química de Materiais – GQM, do Departamento de Química da UFPR, utilizando um espectrofotômetro UV-2450 da Shimadzu. A (FIGURA 32) apresenta um esquema ilustrativo de um equipamento UV-VIS.

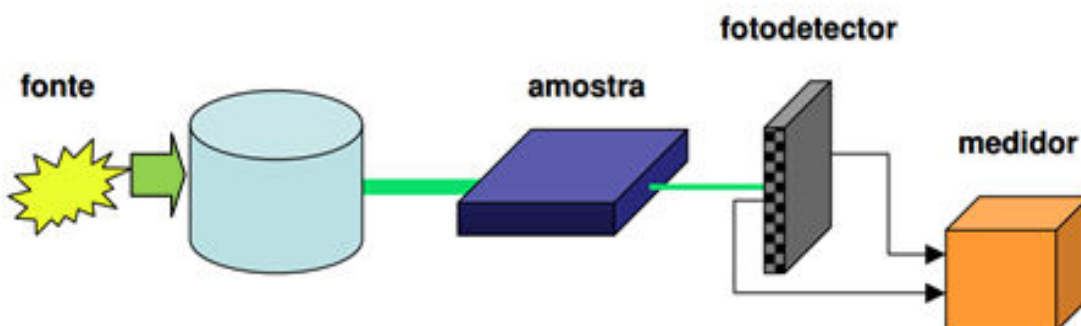


FIGURA 32 – Esquema simplificado de funcionamento do espectrofotômetro UV-VIS simples (YAMAMOTO, 2010).

Uma fonte incide luz sobre um filtro ou um monocromador, o qual seleciona o comprimento de onda. O feixe de luz deste comprimento de onda selecionado atravessa a amostra. Uma fração da energia do feixe é absorvida pela amostra, uma parte é transmitida e uma parte é refletida. A energia que é transmitida é captada pelo fotodetector. Conhecida a energia incidente e a transmitida, determina-se a quantidade de energia absorvida pela amostra (LIMA *et al.*, 2006; SHEPPARD *et al.*, 1985).

Um ponto interessante a ser observado com as medidas de absorbância é a obtenção do coeficiente de absorção. Este coeficiente é dado pela razão da absorbância do filme do polímero e a sua espessura, indicando o grau de transparência do mesmo. Estudos recentes da Universidade de Michigan (ZHAO *et al.*, 2014) e da empresa Heliatek, demonstram o potencial de aplicação destes materiais em aplicações tais como janelas em edifícios, vidros automotivos etc, ilustrado na (FIGURA 33).



FIGURA 33 – O dispositivo produzido pelos pesquisadores da universidade de Michigan (ZHAO *et al.*, 2014), com alto grau de transparência e algumas sugestões de aplicação que estão sendo desenvolvidas (HELIATEK, 2014).

2.7.2 Perfilômetro

As medidas de espessura dos filmes foram obtidas com um perfilômetro Dektak150 no laboratório do Dine⁴² da UFPR. O perfilômetro mecânico é um equipamento que consiste de uma agulha fina e comprida que varre a amostra exercendo uma força controlada sobre a superfície da mesma. A (FIGURA 31)

⁴² Dine é o grupo de Dispositivo Nano Estruturados.

mostra a representação do perfil de célula, com os parâmetros para a caracterização.

As medidas são obtidas utilizando como amostra os próprios dispositivos fabricados. Cada dispositivo recebe um risco, feito com uma lâmina. O risco, feito do lado onde o polímero é depositado, deve atingir a superfície do vidro. O risco é assim utilizado para fornecer a referência entre a superfície do polímero e a superfície do vidro. O valor da espessura é obtido a partir da média entre 10 valores de medida, realizados próximos à região ativa do dispositivo.

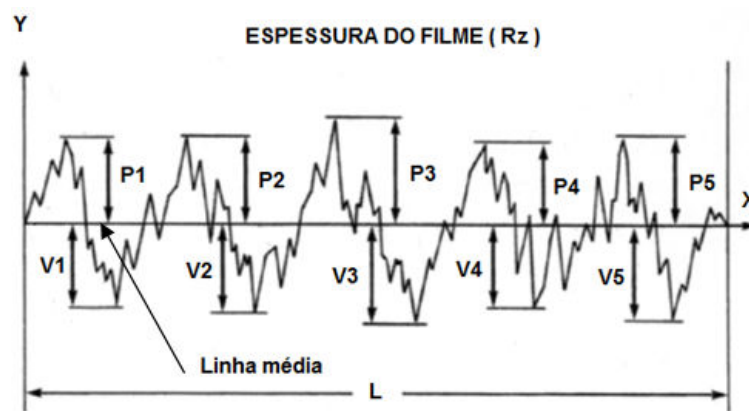


FIGURA 34 – Parâmetros utilizados na medida da espessura do filme. Na figura os picos (P_n) e vales (V_n) existentes durante o percurso de leitura (L), são nomeados como $P1$, $V1$ e assim sucessivamente até serem obtidos todos os pontos. A espessura média R_z é obtida a partir da (EQUAÇÃO 12), adaptado de Costa (2008).

A diferença média de altura entre os cinco picos mais altos e os cinco vales mais baixos em acordo com a norma DIN 4768/1 fornece a espessura do filme polimérico, utilizando os parâmetros descritos na (FIGURA 34), conforme a (EQUAÇÃO 12), onde Y_{pi} são as medidas dos picos, Y_{vi} são as medidas dos vales e R_z é a espessura da camada polimérica.

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 Y_{pi} + \sum_{i=1}^5 Y_{vi} \right). \quad (12)$$

2.7.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM⁴³) é uma ferramenta de análise topográfica de superfície a qual se baseia na microscopia de varredura por sonda (RASMUSSEN, 1995). Na (FIGURA 35), observa-se um esquema para ilustrar seu funcionamento. As imagens obtidas com o AFM mostram a superfície da amostra que é responsável pela interface com outros materiais e que pode influenciar as propriedades do dispositivo (MARTIN *et al.*, 2006).

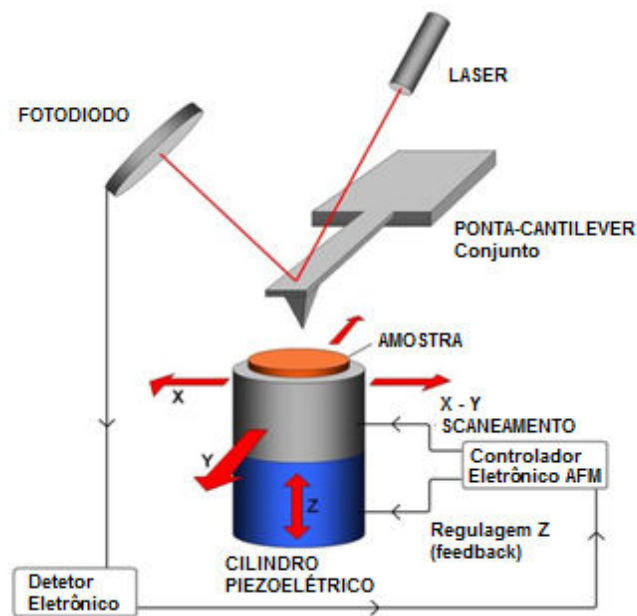


FIGURA 35 – Uma ilustração esquemática de um microscópio de força atômica, ligado a um computador, adaptado de Pojar(2011).

A técnica de microscopia de força atômica baseia seu funcionamento na medida das deflexões de uma alavanca (cantilever), que possui em sua extremidade livre uma sonda. As forças que atuam entre a sonda e a amostra geram as deflexões que são convertidas em informações sobre a amostra. A deflexão do cantilever é adquirida em conjunto com a posição da amostra. Estes dados são então utilizados para formar a imagem, por meio do processamento das informações por um programa computacional (SILVA, 2012).

⁴³ AFM - do inglês, Atomic Force Microscopy.

Os métodos para obtenção de imagens são chamados de modos. Os modos de operação ou varredura levam em conta principalmente à distância entre a sonda e a amostra. Durante a varredura também as formas de movimentação da ponteira sobre a superfície da amostra podem variar. Em função das diferentes interações entre a amostra e a ponteira, sua distância e o esquema de detecção utilizado, deve-se escolher o modo de varredura em função da aplicação específica que se deseja fazer.

Em seu princípio básico de operação, durante a varredura a ponta deflete devido à força de interação com a amostra, quando esta é movimentada em relação à ponta. A deflexão do cantilever é medida pelo desvio de um feixe laser. O laser é direcionado de tal modo que caso o raio sofra um pequeno deslocamento este é detectado por um fotodiodo. O fotodiodo converte o deslocamento do laser em sinal elétrico, que é enviado para um programa que gera imagens. Esse programa traça o movimento na vertical em relação à posição lateral da amostra, obtém-se como resultado uma imagem em três dimensões da superfície (CHOY *et al.*, 2013).

A ponta e a superfície da amostra interagem por meio de uma força que é descrita pelo potencial de Lennard-Jones:

$$U(z) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{z} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{z} \right)^6 \right], \quad (13)$$

onde: U_0 , energia entre os átomos em equilíbrio; r_0 , distância no equilíbrio; z , distância entre os átomos da ponta e a da amostra.

A aproximação entre a ponteira e a amostra é obtida quando se considera os átomos mais externos à ponteira e o mais próximo à superfície. Com a redução da distância entre a ponteira e a superfície, a interação da força passa do modo atrativo para o repulsivo, conforme a (FIGURA 36). Assim, a operação do microscópio trabalha em diferentes modos: modo contato, modo não contato e modo contato intermitente.

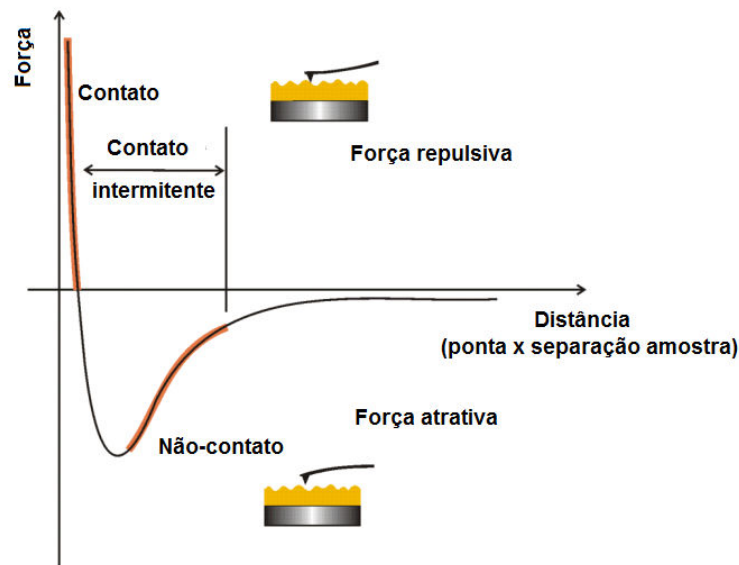


FIGURA 36 – Interações de força entre a amostra e a ponteira, em relação à distância entre ambas, adaptado de Pojar (2011).

O potencial de Lennard-Jones possui um termo atrativo o qual é geralmente atribuído à grande faixa de forças de van der Waals (interações dipolo-dipolo) e as forças de repulsão ocorrem em função ao princípio de exclusão de Pauli, quando a ponteira se aproxima criticamente da superfície para causar a sobreposição das nuvens eletrônicas.

No modo contato, a força dominante é a repulsiva. Ao se fazer o arraste da ponta sobre uma determinada área da superfície da amostra as mudanças nesta são detectadas pela deflexão do cantilever. O cantilever possui uma constante elástica relativamente baixa (0,01N/m a 1 N/m) e a deflexão elástica (Δz) é mantida constante. Este modo é recomendado para amostras rígidas. Materiais moles como proteínas ou polímeros podem ser danificados pela interação entre a ponta e a superfície (BHUIYAN, 2003).

No modo não contato, o cantilever oscila nas proximidades da superfície mas sem entrar em contato com a mesma. A sonda em oscilação passa pelas variações de alturas da superfície da amostra e isso gera uma variação na frequência de oscilação. Estas variações são monitoradas de dois modos: a) da amplitude ou fase constante (subindo ou descendo a sonda de modo a manter constante um dos parâmetros) b) frequência constante.

No modo contato intermitente (modo semi contato ou tapping mode), a alavanca oscila na sua frequência de ressonância tocando levemente a superfície da

amostra há cada ciclo de oscilação. A sonda ao oscilar durante a passagem por regiões com diferentes valores de altura, acaba gerando uma variação na frequência de oscilação, mantendo assim o valor quadrático médio (RMS – *room mean square*). Como a ponta toca a amostra não é possível fazer as análises por frequência. A utilização deste modo de trabalho acarreta em menores danos a amostras quando comparado com o modo contato. Isso ocorre por eliminar as forças laterais e de fricção. É indicado para amostras moles e frágeis, assim como filmes de baixa adesão.

Neste trabalho as imagens obtidas por AFM serão utilizadas para verificar alterações morfológicas entre os dispositivos com e sem aditivo, submetidos ou não a tratamento térmico, utilizando os próprios dispositivos construídos para obter as imagens de microscopia. Na caracterização morfológica deste trabalho foi utilizando o microscópio Shimadzu modelo SPM 9500-J3 localizado no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Para obter as imagens foi utilizado o modo de semi contato (ou *tapping*), com ponteira de silício padrão NCHR-20 da empresa Nanosensors com frequência de ressonância de 300 kHz e com constante de 21-78 N/m. As imagens apresentadas neste trabalho foram obtidas com a ajuda da professora Dr. Camilla Karla B. Q. M que gentilmente cedeu seu tempo para colaborar com este trabalho, desde já agradeço seu apoio.

Utilizamos neste trabalho as medidas de rugosidade são feitas diretamente na aquisição das imagens da microscopia de força atômica. A rugosidade utilizada é a R_a (rugosidade média), medida numa área de tamanho $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados dos dispositivos fotovoltaicos, observando a influência da adição de aditivo, a quantidade de aditivo e a aplicação ou não de tratamento térmico. Faremos essa análise observando os seguintes aspectos: morfologia, caracterização elétrica, eficiência quântica externa e a mobilidade dos portadores de carga.

As quantidades de aditivo utilizadas tomam como base alguns trabalhos da literatura, os quais utilizaram aditivos em suas células fotovoltaicas (BATHIAR *et al.*, 2010; PEET *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2014; KWAN *et al.*, 2008). Segundo estes autores um dos mais promissores neste aumento de eficiência é DIO sendo este um dos motivos para sua utilização neste trabalho. Neste trabalho as concentrações utilizadas variaram de 0%, 0,5%, 1%, 1,5% e 3% de aditivo. Como observado nas referências acima, para cada polímero e dispositivo construído, existe uma concentração de aditivo que resulta na melhor eficiência. Assim, apresentamos neste capítulo as discussões entorno dos dispositivos mais eficientes, descartando os resultados dos dispositivos com 1,5% e 3%, fazendo apenas alguns comentários sobre estes dispositivos nas análises das imagens de AFM e na análise das curvas características de $J \times V$.

Quanto aos parâmetros utilizados, optou-se em trabalhar com uma única concentração para a fabricação do filme (4,6 mg/mL) assim com uma única temperatura para tratamento térmico (100 °C). A inclusão de outras variáveis para um estudo mais completo faz parte das sugestões para trabalhos futuros.

Outro ponto a ser esclarecido é que os dispositivos após a fabricação não apresentam resíduos do solvente e do aditivo, estes são eliminados durante o processo de fabricação. Usando técnicas de espectroscopia vibracional (ZHANG *et al.*, 2014; PEET *et al.*, 2007), demonstram que o DIO não reage com a cadeia polimérica e não permanece como resíduo, o DIO é totalmente removido se o filme é submetido a alto vácuo (MACEDO *et al.*, 2011; KWAN *et al.*, 2008). A pressão de

vapor do DIO ($0,0 \pm 0,7$ mmHg; 25°C), é menor em relação ao clorobenzeno ($9,5$ mmHg; 21°C) segundo a Royal Society of Chemistry (RSC, 2014).

3.1 Análise da morfologia por AFM

Utilizando as imagens de AFM, verificamos a influência do aditivo em relação aos aspectos morfológicos nas amostras submetidas ou não ao tratamento térmico. A (TABELA 3) apresenta os valores de rugosidade (obtidas do AFM), juntamente com a espessura do filme de polímero nos dispositivos (obtidas da perfilometria).

TABELA 3 – Valores de rugosidade e espessura em função da quantidade de aditivo.

% DIO	Sem tratamento térmico		Tratamento térmico (100°C)	
	Ra (nm)	Espessura (nm)	Ra (nm)	Espessura (nm)
0	3,064	30 ± 2	8,942	45 ± 2
0,5	10,720	43 ± 1	10,934	59 ± 2
1	21,473	33 ± 1	17,056	65 ± 1
3	21,799	80 ± 4	28,734	75 ± 5

Comparando-se o caso dos dispositivos sem a inclusão do aditivo, observa-se que o tratamento térmico produz um aumento na rugosidade do polímero e ao consequente aumento na espessura do filme. Este aumento na rugosidade pode estar ligado com a evaporação do monoclorobenzeno, o solvente utilizado.

Observa-se um aumento na rugosidade dos dispositivos com o aumento na quantidade de aditivo utilizada, condição observada até 1% de aditivo, mantendo-se praticamente constante até 3% de DIO, indicando uma possível saturação.

Maiores valores de rugosidade da superfície dos filmes podem contribuir para a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, uma vez que a rugosidade aumenta a área de contato entre o material da camada ativa e o material aceitador (C_{60}) (MACEDO *et al.*, 2011; ROMAN *et al.*, 1998). Dessa forma, a região onde os éxcitons poderão ser dissociados torna-se maior.

A espessura dos filmes sobre um aumento quando submetida ao tratamento térmico e a aplicação do aditivo. Este aumento é resultado do aumento da rugosidade do material e o aumento no número de picos que se destacam na superfície, os quais influenciam no valor da espessura, conforme a seção 2.7.2.

3.1.1 Morfologia

Dispositivos com 0% de aditivo (com e sem tratamento térmico).

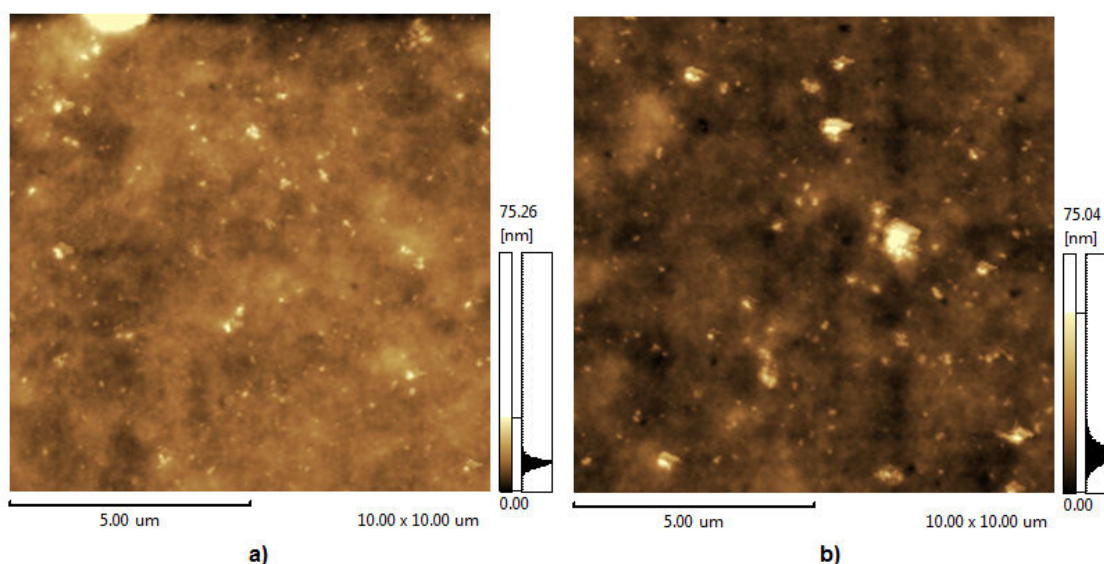


FIGURA 37 – a) Imagem de AFM do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricado sem a adição do aditivo (DIO) e sem tratamento térmico. b) Imagem de AFM do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricado sem adição de DIO e com tratamento térmico (100 °C). Imagens de 10 x 10 μm obtidas com escala de altura de ≈75 nm.

As imagens da (FIGURA 37a) e (FIGURA 37b) apresentam as imagens da topografia dos dispositivos sem aditivo (com ou sem tratamento térmico) e serão utilizadas como um padrão de comparação com as imagens dos outros dispositivos. Na (FIGURA 37a) a morfologia do filme de F8T2 sem tratamento térmico e sem aditivo se mostra amorfa e com um aspecto compacto, apresentando uma superfície homogênea com baixa rugosidade em relação ao dispositivo com tratamento térmico.

O polímero submetido ao tratamento térmico e sem a inclusão de aditivo, (FIGURA 37b), apresenta uma superfície onde se observa estruturas com formatos irregulares, similares a grãos. Estes grãos apresentam tamanhos próximos, não mostrando estruturas com dimensões de grande destaque.

A morfologia é influenciada pela evaporação do monoclorobenzeno. Com o tratamento, a evaporação em alto vácuo é favorecida, modificando drasticamente a estrutura do filme, o que justificaria o aumento na rugosidade e o aumento na espessura do filme. A rápida evaporação do monoclorobenzeno deixa a estrutura do filme mais porosa. Para o dispositivo sem tratamento térmico, a evaporação do monoclorobenzeno ocorre mais lentamente, assim o filme mantém o formato mais plano/compacto e com baixa rugosidade.

Por outro lado a espessura da camada ativa também deve ser controlada pois ela é fundamental no processo de difusão e recombinação de cargas.

Dispositivos com 0,5% de aditivo (com e sem tratamento térmico).

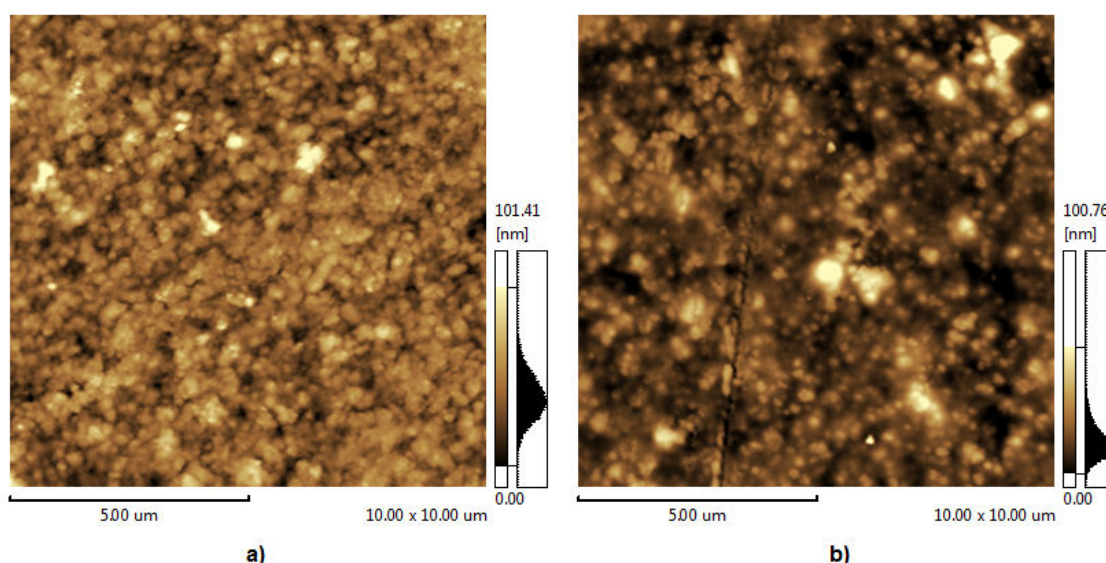


FIGURA 38 – a) Imagem de AFM do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricado com 0.5% de DIO sem tratamento térmico. b) Imagem de AFM do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricado com 0.5% de DIO e com tratamento térmico (100 °C). Imagens de 10 x 10 μm obtidas com escala de altura de ≈101 nm.

A (FIGURA 38a) apresenta estruturas com um padrão similar a grãos, que se acumulam. Em certas regiões a aglomeração apresenta um aspecto mais compacto. As regiões mais escuras na imagem correspondem a reentrâncias no

material. O aspecto é mais rugoso do que o dispositivo sem aditivo. Observa-se uma superfície mais homogênea com poucas regiões que se destacam devido a sua altura (regiões mais claras).

A (FIGURA 38b) apresenta a imagem de uma superfície mais rugosa, a aparência granular não é mais tão evidente surgindo mais reentrâncias no filme.

Observando os valores da (TABELA 3), percebe-se que as espessuras dos filmes aumentaram, assim como dos valores de rugosidade ao se adicionar o aditivo no filme. O DIO ao ser adicionado ao solvente, por apresentar um ponto de ebulição maior, permanece mais tempo no filme, gerando os pontos de baixo relevo no filme, aumentando sua rugosidade e espessura. Nos dispositivos com tratamento térmico esse efeito enfatiza mais o aspecto poroso do material, o aditivo, produz um efeito similar ao do tratamento térmico para o dispositivo que não recebe o tratamento térmico.

Dispositivos com 1% de aditivo (com e sem tratamento)

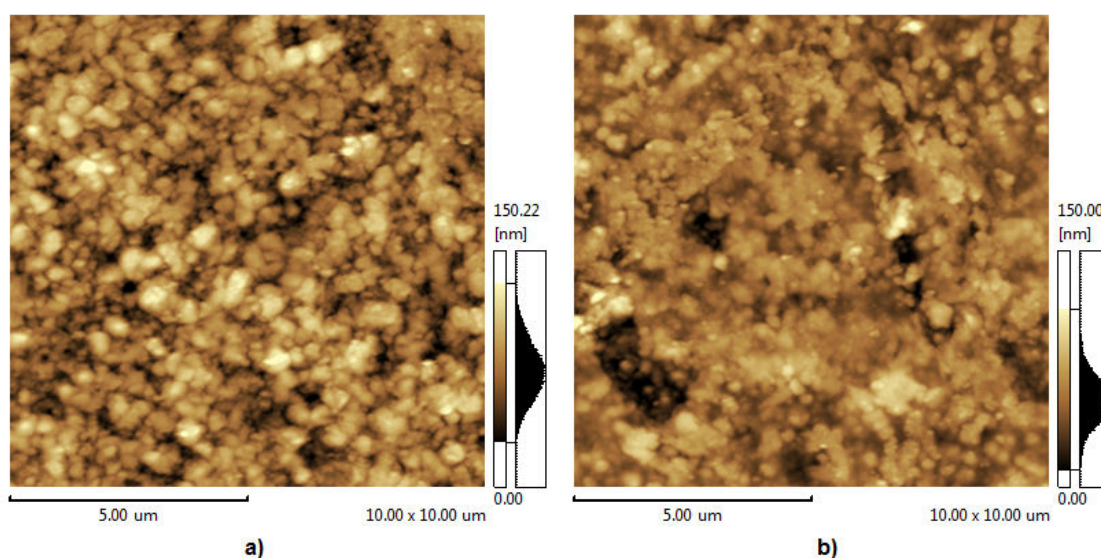


FIGURA 39 – a) Imagem de AFM do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricado com 1% de DIO e sem tratamento térmico. b) Imagem de AFM do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricado com 1% de DIO e com tratamento térmico (100 °C). Imagens de 10 x 10 μm obtidas com escala de altura de ≈150 nm.

Na (FIGURA 39a), a aparência de grãos aglomerados se mantém, porém as dimensões dos grãos visivelmente aumentam e se tornaram mais irregulares,

gerando mais reentrâncias (regiões escuras). Também existe um aumento considerável das regiões brancas (picos na superfície).

A (FIGURA 39b) apresenta uma superfície onde ainda se percebe a presença dos grãos vistos na imagem do polímero sem aditivo. Porém observam-se áreas nas quais a aglomeração destes grãos, geram formas mais compactas e amorfas. São visualizadas áreas escuras, depressões, formadas possivelmente como resultado das áreas onde há aglomeração dos grãos citadas anteriormente.

Dispositivos com 3% de aditivo (com e sem tratamento)

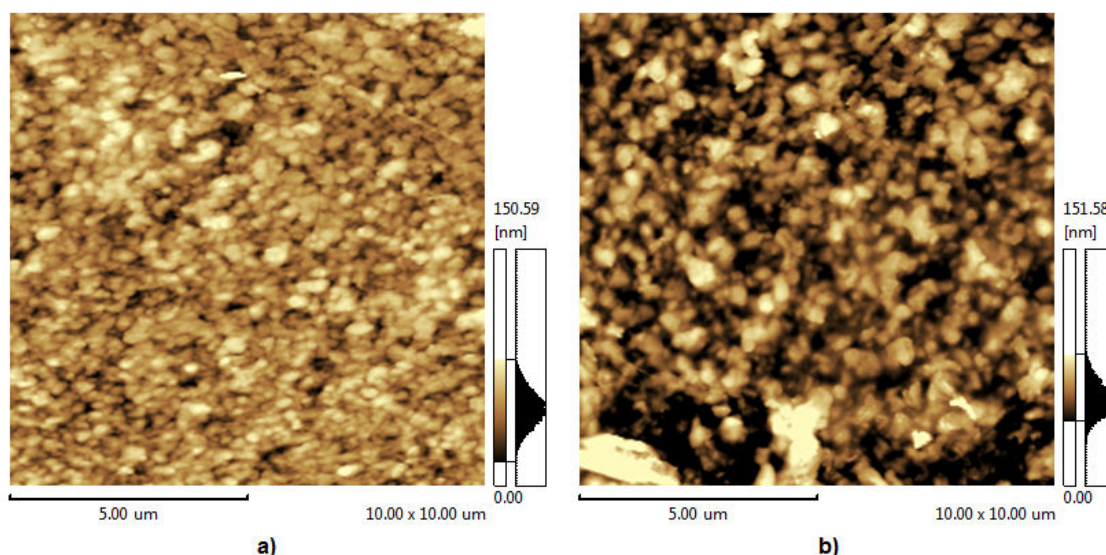


FIGURA 40 – a) Imagem de AFM do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricado com 3% de DIO e sem tratamento térmico. b) Imagem de AFM do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricado com 3% de DIO e com tratamento térmico (100 °C). Imagens de 10 x 10 μm obtidas com escala de altura de ≈151 nm.

A (FIGURA 40a) mantém o aspecto granular, porém as dimensões dos grãos são mais irregulares. A quantidade de áreas mais elevadas aumentou sensivelmente, mostrando que a topografia da superfície está mais irregular.

Na (FIGURA 40b) a quantidade de áreas escuras aumentou, drasticamente em relação ao dispositivo sem inclusão de aditivo. O formato e o tamanho dos grãos é muito irregular conferindo o aspecto mais rugoso do filme.

3.1.2 Considerações sobre a evaporação do solvente e o aditivo

Para o dispositivo sem o aditivo, o tratamento térmico acelera o processo de evaporação do solvente e a formação da película de filme. Acelerando a evaporação, o filme formado apresenta um aspecto mais rugoso. Isso sugere que neste processo o filme acaba secando numa conformação mais irregular em função da evaporação do solvente. Isso justificaria o aumento na espessura do filme e o aspecto poroso.

No dispositivo fabricado com o aditivo, no processo de formação do filme, o aditivo evapora mais devagar que o monoclórobenzeno gerando regiões que barram o escape do solvente base (são as regiões escuras – as depressões do filme). O deslocamento dos gases gera as agregações observadas no filme.

A (FIGURA 41) mostra os dois conjuntos de dispositivos, fornecendo uma visão geral da morfologia quanto à aplicação de tratamento térmico e a utilização do aditivo (DIO).

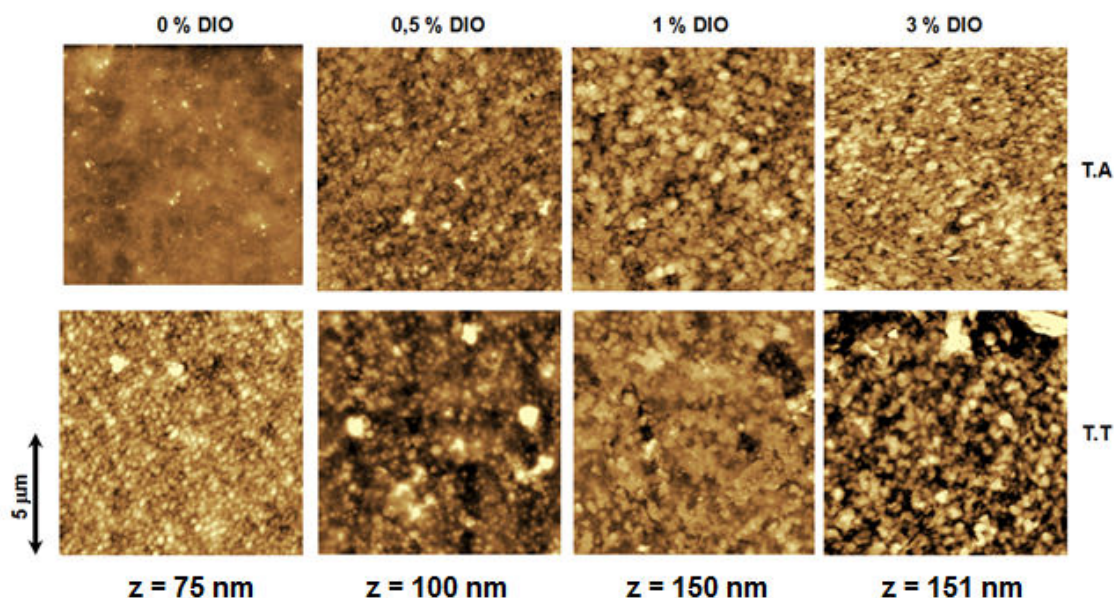


FIGURA 41 – Imagem de AFM dos dispositivos FTO/PEDOD:PSS/F8T2/C₆₀/Al fabricados, visão geral do efeito do tratamento térmico e da inclusão do aditivo (DIO). T.A (sem tratamento térmico) e T.T (fabricado com tratamento térmico 100 °C).

3.2 Absorção

Estas medidas foram realizadas com os equipamentos e métodos conforme descrito na seção 2.7. A (FIGURA 42) mostra os espectros normalizados de absorbância (UV-vis) dos filmes de F8T2 depositados por centrifugação sobre o substrato de quartzo. Estes filmes foram preparados a partir de uma solução com 0%, 0,5% e 1% v/v de DIO. O espectro do polímero F8T2 sem aditivo (FIGURA 42a) consiste de dois picos bem distintos com valores máximos em torno de 460 e 490 nm e um ombro de baixa intensidade que se inicia próximo de 525 nm e se estende até próximo de 800 nm.

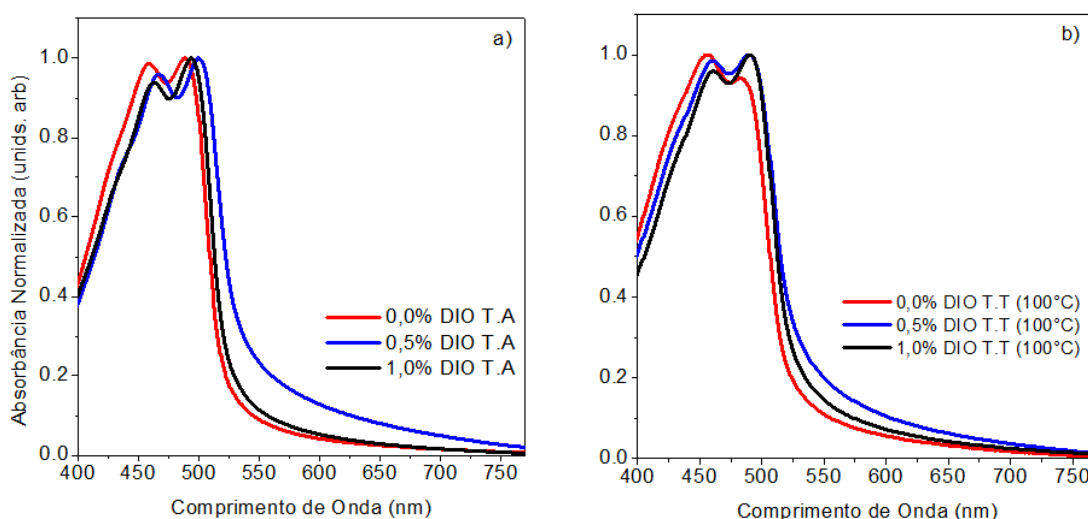


FIGURA 42 – Espectro de absorbância normalizado para: (a) amostras sem tratamento térmico (T.A) e (b) amostras com filmes de F8T2 com tratamento térmico (T.T), depositados sobre substrato de quartzo com soluções de 0 % (linha vermelha), 0.5 % (linha azul) e 1 % (linha preta) v/v de DIO (aditivo/Cloro Benzeno). Para valores superiores à 1% de DIO, ocorre saturação da quantidade de aditivo utilizada, não sendo interessante para os dispositivos, assim estes dados não são apresentados nesta figura.

O tratamento térmico induz algumas cadeias compactas na estrutura do polímero, assim, beneficia as interações entre as cadeias, como revelado por um aumento na intensidade do “ombro” na região de comprimentos de onda (525 a 550 nm). A linha vermelha na (FIGURA 42b) é semelhante ao comportamento observado

em um filme com o polímero F6T2⁴⁴ tratado termicamente, o qual difere pelo grupo hexano alcano, lateral na porção do fluoreno (SARICIFTICI, 1993).

Na (FIGURA 43a) e (FIGURA 43b) observam-se mais claramente os efeitos do aditivo e do tratamento térmico nos dispositivos construídos. O tratamento térmico no dispositivo sem aditivo produz um desvio para a região do azul. Os picos apresentam variações em relação ao dispositivo sem tratamento e sem aditivo. O primeiro pico tem um valor de intensidade ligeiramente superior e o mostra uma variação muito mais acentuada na sua intensidade, conforme a (FIGURA 43a). O aditivo para os dois dispositivos com 0,5% de DIO (FIGURA 43b) mostra um efeito mais intenso deslocando as duas curvas para a região do vermelho. Sua inclusão praticamente elimina as diferenças de intensidade nos picos e produz um aumento na intensidade do ombro de baixa intensidade. Estas variações de intensidades são registradas na (TABELA 4), a qual apresenta os dados comparativos.

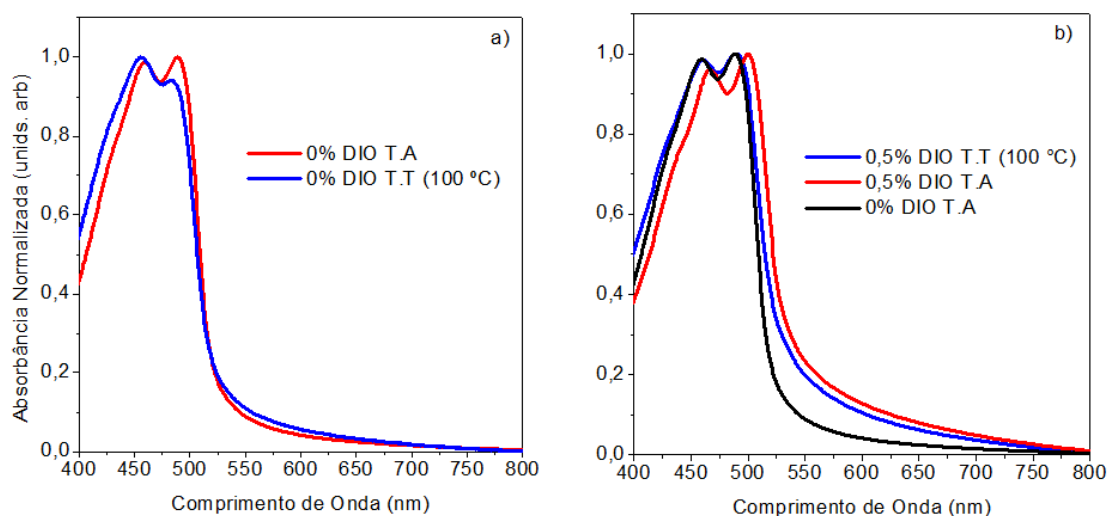


FIGURA 43 – Espectro de absorbância normalizado, a) comparação entre as amostras sem inclusão de aditivo (com e sem tratamento térmico), b) comparação entre as amostras com 0,5% de DIO (com e sem tratamento).

⁴⁴ F6T2 é um polímero conjugado, poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)-alt-bithiophene].

TABELA 4 – Comparação entre as absorbâncias das amostras com 0%, 0,5% e 1% de aditivo. O desvio corresponde aos valores das diferenças de λ do dispositivo em relação ao dispositivo T.A sem aditivo (em relação ao 2° pico).

DIO	Obs.	1° pico Abs. (u.a) / λ (nm)	2° pico Abs. (u.a) / λ (nm)	Desvio (nm)
0 %	T.A	0,99 / 460	0,94 / 483	0
	T.T	1,00 / 456	1,00 / 489	6
0,5 %	T.A	0,96 / 467	1,00 / 500	17
	T.T	0,98 / 460	1,00 / 490	7
1%	T.A	0,94 / 463	1,00 / 494	11
	T.T	0,96 / 461	1,00 / 490	7

Ambos os espectros das amostras sem tratamento térmico (T.A) e com tratamento térmico (T.T) estão deslocados para o vermelho quando o DIO é utilizado. Por exemplo, o máximo próximo à 490 nm, deslocam-se para 500 nm, quando utilizamos 0,5% de aditivo no F8T2 com tratamento térmico. Este desvio para o vermelho pode ser atribuído principalmente a um aumento nos comprimentos da conjugação eficaz nos filmes ou ao aumento do empacotamento das cadeias (π - π) (GREENHAM, 1995; CORNILL *et al.*, 2002).

Além disso, após o tratamento térmico estas características também foram observadas no espectro de absorção das duas amostras (amostra com 0,5% e 1% de DIO). O pequeno desvio para o vermelho observado na amostra com 1% e nas concentrações mais elevadas de DIO pode ser relacionado com diferentes morfologias obtidas com estas concentrações observadas pelas imagens de AFM, (FIGURA 41).

3.3 Eficiência Quântica Externa (IPCE)

A (FIGURA 44) e a (FIGURA 45) mostram os resultados obtidos para os valores da eficiência quântica externa dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al. Nos dispositivos utilizados verificou-se a influência da quantidade de aditivo (DIO) juntamente com o efeito do tratamento térmico para avaliar seu desempenho. Os dispositivos com quantidades acima de 1% de DIO não apresentam bons resultados sendo representados nos gráficos apenas para confirmar esta afirmação e não serão discutidos.

Para os dispositivos sem tratamento, observa-se que a inclusão do aditivo altera seus valores de IPCE, em relação ao dispositivo sem aditivo, conforme constatado na (FIGURA 44). Para pequenas quantidades de aditivo, até 1%, observa-se um aumento na eficiência. Para os dispositivos com 0% e 1% de DIO, os valores máximos de IPCE, obtidos na faixa de 400 a 515 nm, são, respectivamente, 47,8% e 67,8%.

Pode-se observar ainda que existe um pequeno pico localizado nas curvas na faixa de comprimento de onda de 610 - 620 nm, contribuição do C₆₀. O IPCE não reproduz a absorção do polímero e isso é mais evidente para o dispositivo com 1% de aditivo. A inclusão do aditivo amplia os valores da banda das curvas, o que pode ser constatado na observação da (FIGURA 44), referenciando-se pela banda do dispositivo com 0% de DIO.

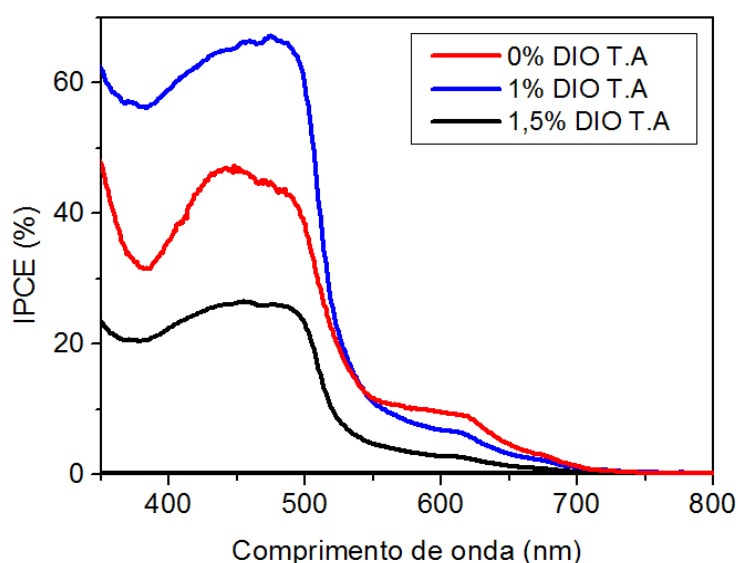


FIGURA 44 - Valores de IPCE para dispositivos sem tratamento térmico (T.A.).

Para os dispositivos submetidos ao tratamento térmico, também observamos que a inclusão do aditivo implica numa mudança dos valores do IPCE. O mesmo efeito positivo sobre a eficiência é observado, para os dispositivos até 1%. A inclusão do aditivo causa uma ampliação nos valores da banda vistos nas curvas dos dispositivos mostrados na (FIGURA 45).

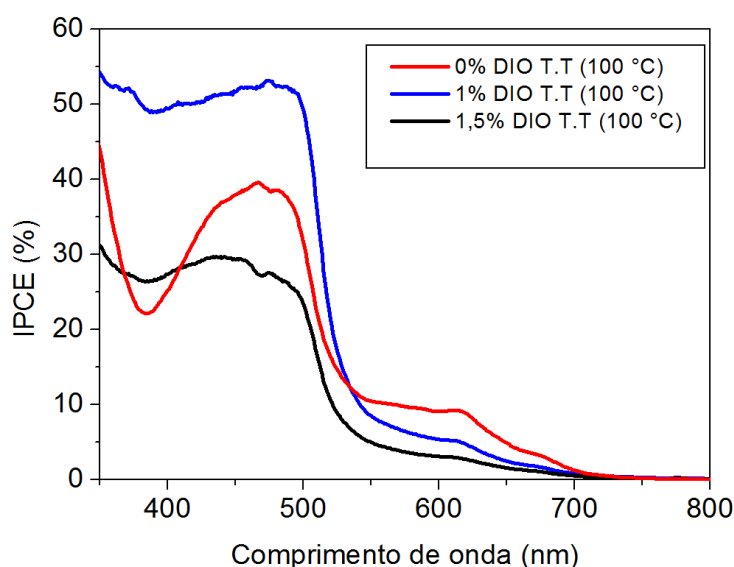


FIGURA 45 - Valores de IPCE para dispositivos com tratamento térmico a 100 °C (T.T.).

Para os dispositivos com 0%, 1% de DIO, os valores médios de eficiência, obtidos na faixa entre 400 a 515 nm, são respectivamente 39,9% e 53,7% indicando que o aditivo é melhor em relação ao tratamento térmico para aumentar o IPCE.

Notadamente para ambos os casos é observado que as curvas do IPCE apresentam uma forma característica. Os dispositivos sem aditivo apresentam uma banda mais estreita, com valores entre 410 a 500 nm. Os dispositivos com aditivo mostram uma banda larga com valores máximos entre 400 e 515 nm, seguidas de uma redução (no ombro), tendendo a 0% até a faixa de 800 nm. Comparando estes valores com os dados da (FIGURA 44), pode-se concluir que o aditivo permite aumentar a faixa de absorção do F8T2, aumentando sua eficiência. Verificando os valores apresentados acima, constata-se uma enorme vantagem no uso do aditivo para aumentar os valores do IPCE. Algumas das curvas não estão representadas devido a problemas na aquisição dos dados.

3.4 As características elétricas

Os conjuntos de dispositivos são analisados em suas características elétricas através das curvas $J \times V$, as quais nos fornecem parâmetros importantes para a análise dos dispositivos. Os dispositivos com 1,5% e 3% são apresentados para constatar a sua caracterização elétrica, por não apresentarem grandes valores de eficiência não serão discutidos, sendo mencionados apenas nos dispositivos sem tratamento térmico para esse fim.

3.4.1 Conjunto 01 - dispositivos sem tratamento térmico.

A (FIGURA 46) apresenta os resultados obtidos para todos os dispositivos fabricados sem tratamento térmico com a inclusão do aditivo (0%, 0,5%, 1%, 1,5% e 3%) e na tabela 6 os dados analisados. Da tabela 6, observamos que os valores de V_{oc} para os dispositivos com aditivo apresentam um pequeno aumento, o qual é praticamente constante para os dispositivos com 0,5% e 1%. Entretanto, para valores acima de 1,5%, observa-se uma redução no V_{oc} . Aumentando a quantidade de aditivo, observamos que os valores de J_{sc} , obtiveram um aumento significativo até a concentração de 1,5%, atingindo valores 81% maiores que o dispositivo sem aditivo usado como referência. Com 3%, o valor de J_{sc} é bem inferior ao valor obtido no dispositivo de referência. Sobre as resistências, observamos uma redução nos valores com o aumento da concentração de aditivo (exceto para o dispositivo com 3%), quando comparadas ao dispositivo sem aditivo.

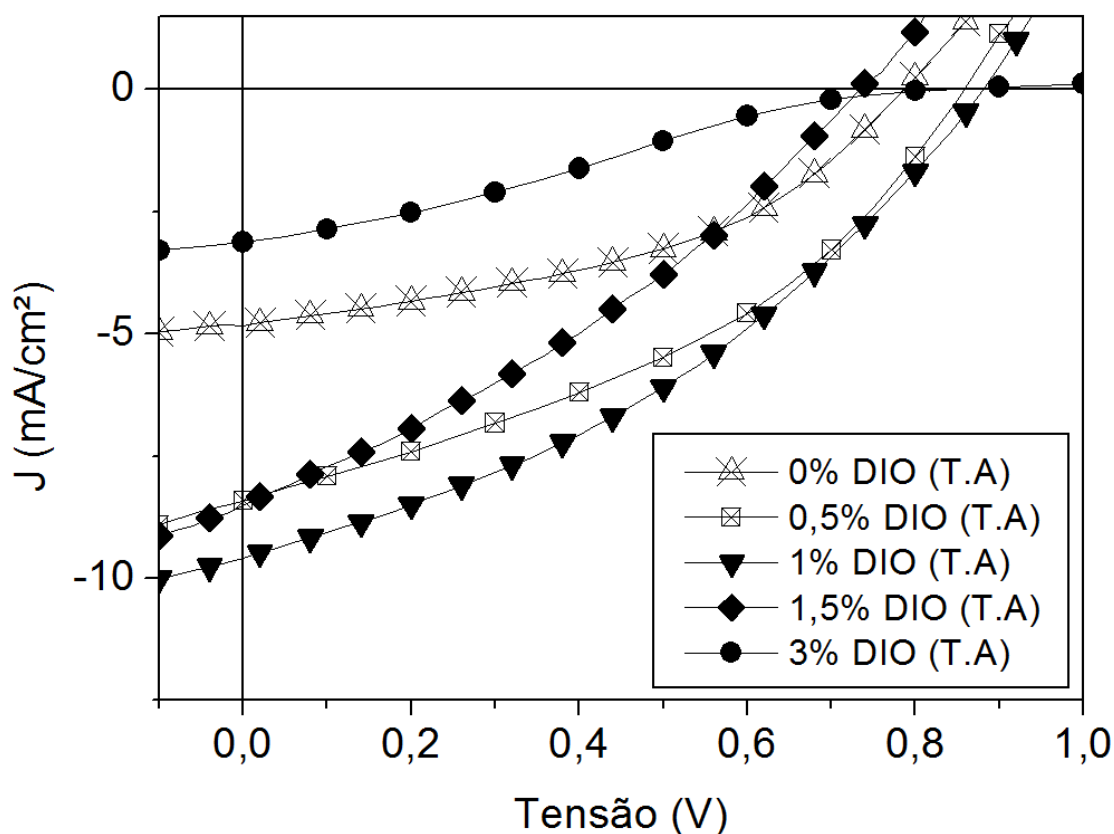


FIGURA 46 – Curva característica $J \times V$ para os dispositivos sem realizar tratamento térmico (T.A – temperatura ambiente).

TABELA 5 - Valores obtidos das curvas $J \times V$, dos dispositivos sem realizar tratamento térmico.

% DIO	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	R _s (Ω. cm ²)	R _{sh} (Ω.cm ²)	FF (%)	n (%)
0,0	0,79	4,85	54,77	370,72	43,1	1,65
0,5	0,87	7,54	46,69	242,32	40,2	2,64
1,0	0,88	9,64	42,39	169,62	36,0	3,05
1,5	0,74	8,52	42,06	124,77	31,5	1,99
3,0	0,72	3,18	505,42	319,26	26,5	0,61

Os parâmetros R_s e R_{SH} , na (TABELA 6), referem-se ao modelo de circuito equivalente conforme mostrado na (FIGURA 27). Os valores de R_s , para os dispositivos com aditivo, reduzem de valor atingindo uma estabilidade com valor próximo a 44 Ω cm². Como existe um deslocamento para o vermelho para 0,5% e

1% no espectro de absorção, isso pode ter origem num melhor empacotamento $\pi - \pi$ das cadeias, o que diminuiria os valores de R_s .

Os valores de R_{sh} apresentam uma redução mais acentuada com o aumento da quantidade de aditivo, atingindo uma redução na faixa de 50% com a adição de 1% de DIO. O aumento da rugosidade causado pelo aditivo e o contato mais íntimo entre doador e aceitador, podem aumentar a recombinação o que diminui o R_{sh} .

Para os dispositivos com 1,5% de DIO, R_s e R_{sh} apresentam os valores mais baixos para o conjunto analisado. Com 3% de aditivo, ocorre o processo inverso, R_s e R_{sh} apresentam os maiores valores de resistência para o conjunto de dispositivos observado. Uma possível explicação é que o DIO começa a interferir no transporte dos portadores de carga, atuando como um espaçador entre as cadeias.

O efeito destas resistências parasitas (R_s e R_{sh}) (AERNOUTS, 2006), influencia os valores de J_{sc} e V_{oc} . A redução de R_s atua de modo inversamente proporcional nos valores de J_{sc} aumentando seu valor. A redução acentuada na R_{sh} implica nos baixos valores obtidos de V_{oc} .

O formato da curva é resultado da ação direta da influência das resistências, o que influencia os valores de FF (CANESTRARO, 2010), que está relacionado com as relações entre as áreas mostradas pelo gráfico $J \times V$, conforme a (FIGURA 25) e (FIGURA 46).

Com a introdução de pequenas quantidades de aditivo, na ordem de 0,5% a 1% de DIO, observa-se um aumento significativo na eficiência do dispositivo fotovoltaico. O aumento observado é da ordem de 84% em relação ao dispositivo sem aditivo.

3.4.2 Conjunto 02 - dispositivos com tratamento térmico.

A (TABELA 7) mostra os valores dos parâmetros obtidos a partir da curva característica $J \times V$ (FIGURA 47), para o segundo conjunto de dispositivos. Analisando-o juntamente com a (FIGURA 46) observa-se que para os dispositivos submetidos ao tratamento térmico, a inclusão do aditivo causa uma pequena

redução no valor de V_{oc} para o dispositivo com 0,5% de aditivo. Para 1%, o valor de V_{oc} tem o mesmo valor do dispositivo sem aditivo.

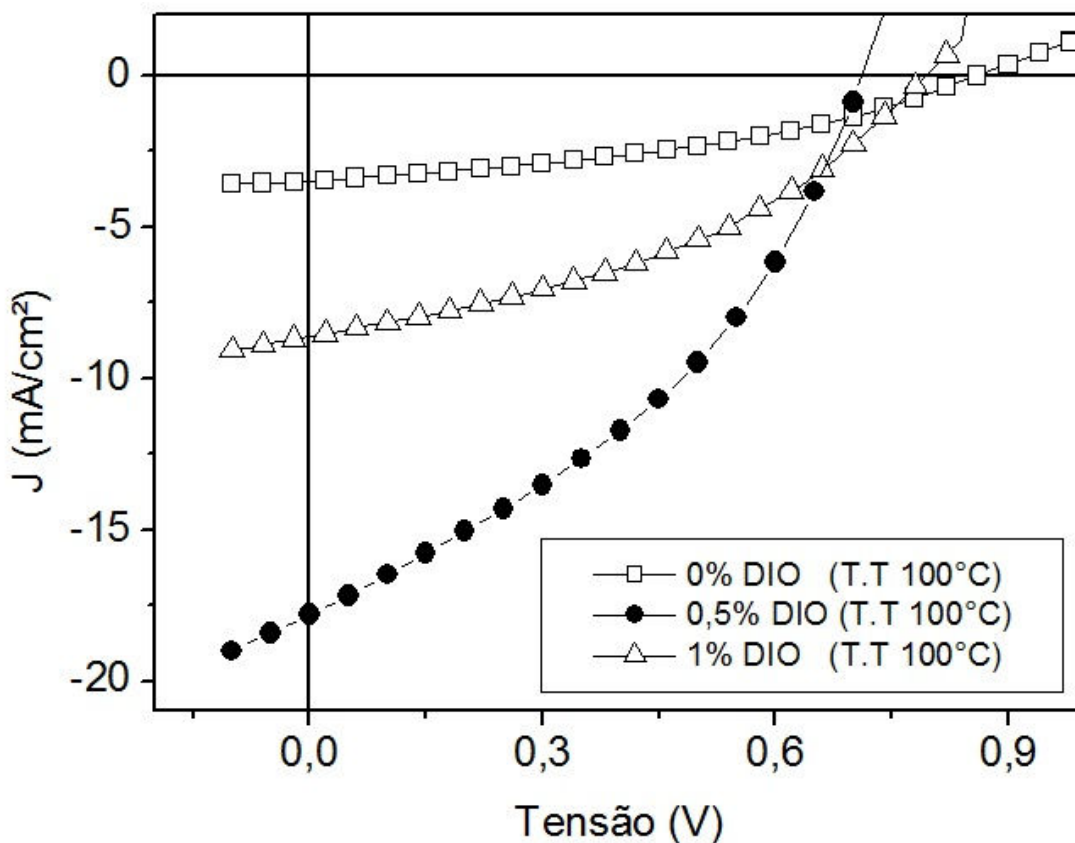


FIGURA 47 – Curva característica $J \times V$ para os dispositivos submetidos ao tratamento térmico. Os dispositivos com porcentagens maiores que 1% de aditivo não obtiveram resultados significativos, não sendo representados no gráfico (T.T – Tratamento térmico)

TABELA 6- Valores obtidos das curvas $J \times V$, dos dispositivos submetidos ao tratamento térmico (100 °C).

% DIO	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	FF (%)	n (%)
0,0	0,86	5,11	63,51	344,15	39	1,71
0,5	0,71	17,81	14,26	72,83	38	4,83
1,0	0,83	8,70	33,22	180,16	39	2,80

Os valores da J_{sc} aumentam significativamente, com a inclusão do aditivo chegando a crescer aproximadamente 350%.

Quanto aos valores das resistências, observa-se uma redução abrupta em R_s e R_{sh} , com o aumento da quantidade de DIO no dispositivo. A menor redução observada para as resistências ocorre para a célula fotovoltaica com 0,5%, correspondendo a aproximadamente 21% do R_s e R_{sh} original. Com o dispositivo de 1%, nota-se uma elevação nos valores das resistências R_s e R_{sh} da ordem de 50% em relação aos valores do dispositivo sem aditivo.

O valor do FF é constante com variação desprezível, entretanto os valores observados são baixos, em função dos efeitos causados pelas resistências parasitas R_s e R_{sh} . O grande aumento no valor de J_{SC} para o dispositivo de 0,5% compensa a queda de R_{SH} .

Quanto à eficiência dos dispositivos, observa-se que a adição do DIO aumenta consideravelmente os valores de eficiência, aproximadamente 282% para o dispositivo com 0,5% de aditivo.

A (FIGURA 47) demonstra claramente o efeito da adição do aditivo na célula solar fotovoltaica submetida ao tratamento térmico e a sua influência na curva $J \times V$, e como consequência no valor do fator de preenchimento (FF) do dispositivo.

3.4.3 Comparando os resultados

A (FIGURA 48), (FIGURA 49) e a (FIGURA 50) apresentam as curvas de $J \times V$ dos principais dispositivos construídos. Em cada curva pode-se comparar os efeitos da influência do aditivo e do tratamento térmico.

Dispositivos com 0% de aditivo

Os dispositivos apresentam valores de caracterização muito próximos. O tratamento térmico contribui com um pequeno aumento nos valores de V_{OC} , J_{SC} e η , em relação ao dispositivo sem tratamento térmico. Os valores das resistências mostram que R_s é maior no dispositivo com tratamento térmico, entretanto o fator de forma (FF) tem uma pequena variação para menor valor. Os dados sobre os dispositivos e seus gráficos $J \times V$ são mostrados na (FIGURA 48) e na (TABELA 8).

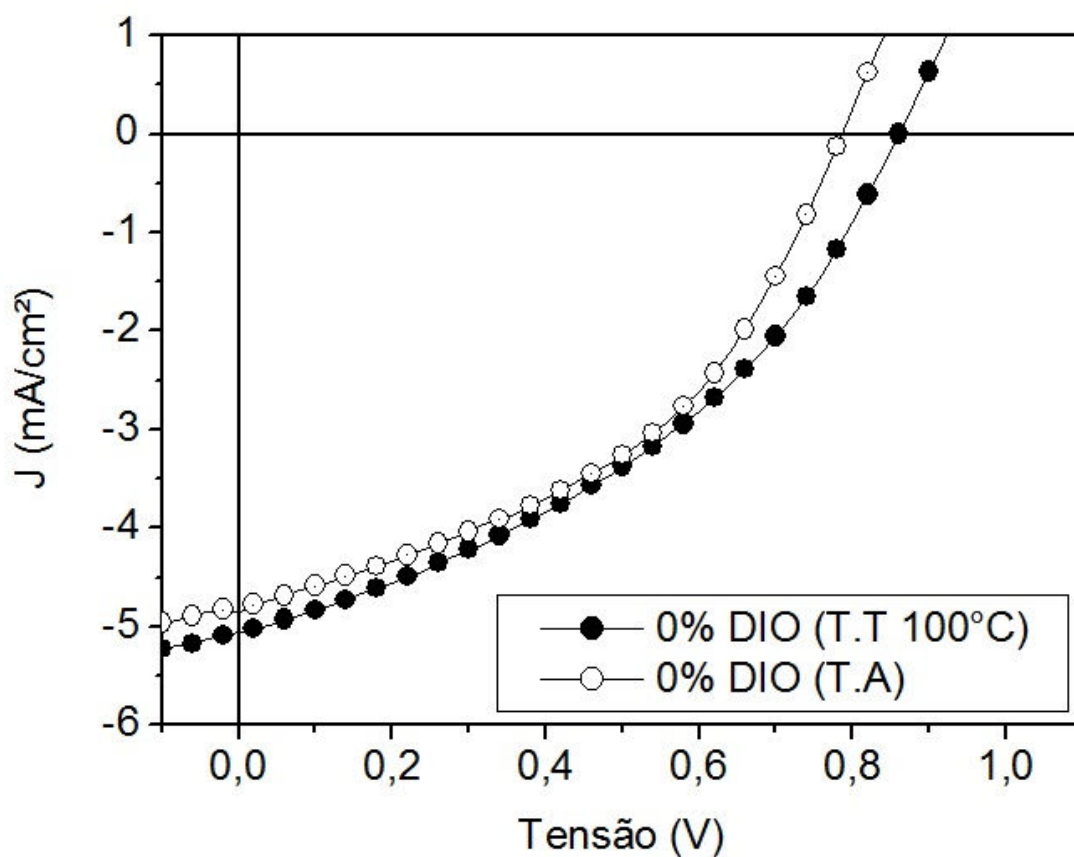


FIGURA 48 – Curva J x V dos dispositivos com 0% de DIO sendo um fabricado com tratamento térmico a 100 °C (T.T) e outro a fabricado à temperatura ambiente (T.A).

TABELA 7 – Valores obtidos da curva J x V para dispositivos sem aditivo e a influência do tratamento térmico.

Obs.	% DIO	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Rs (Ω.cm ²)	Rsh (Ω.cm ²)	FF (%)	n (%)
T.A	0	0,79	4,85	54,77	370,72	43	1,65
T.T	0	0,86	5,11	63,51	344,15	39	1,71

Dispositivos com 0,5% de aditivo

Os dados sobre os dispositivos e seus gráficos J x V são mostrados na (FIGURA 49) e na (TABELA 9).

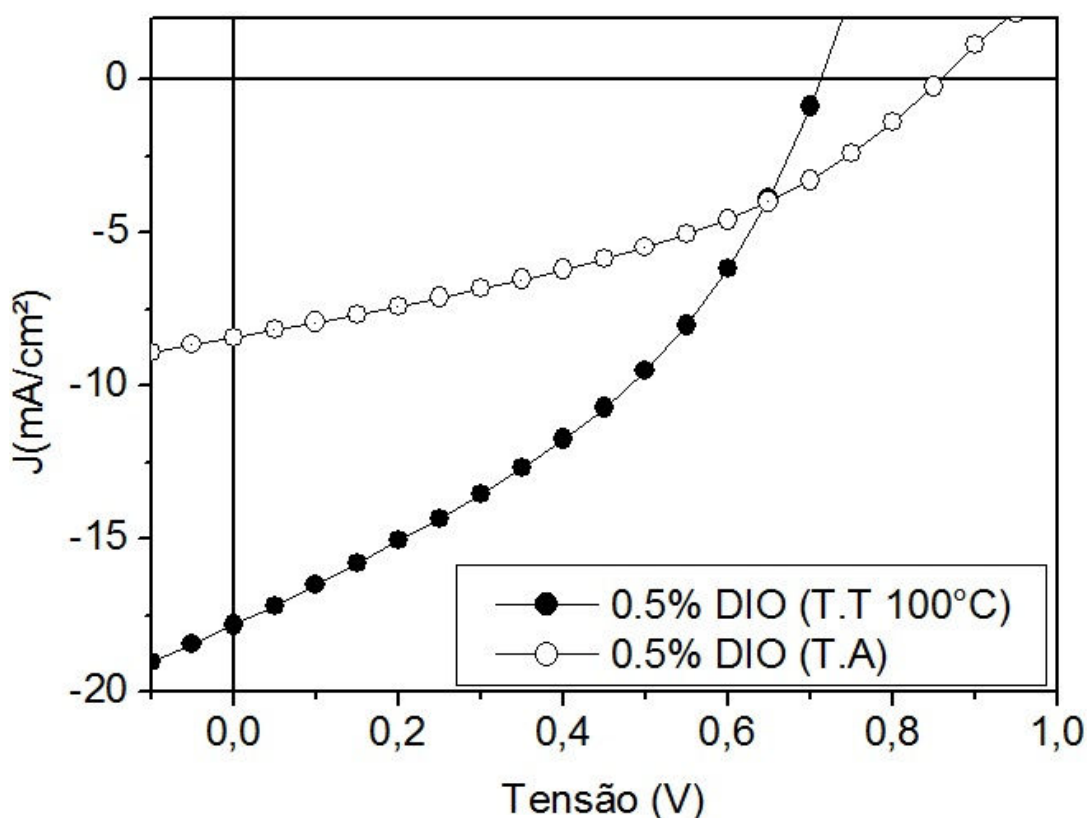


FIGURA 49 – Curva J x V dos dispositivos com 0,5% de DIO sendo um fabricado com tratamento térmico (100 °C) e outro a fabricado à temperatura ambiente.

TABELA 8 - Valores obtidos da curva J x V para dispositivos com 0,5% de aditivo e a influência do tratamento térmico.

Obs.	% DIO	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Rs (Ω. cm ²)	Rsh (Ω. cm ²)	FF (%)	n (%)
T.A	0,50	0,87	7,54	46,69	242,32	40	2,64
T.T	0,50	0,71	17,81	14,26	72,83	38	4,83

Os dispositivos com a influência do aditivo apresentam aumentos significativos nos valores de J_{sc} e η , quando comparados com os dispositivos sem a inclusão do aditivo. O fator de preenchimento, praticamente não se modifica em relação aos dispositivos sem aditivo, ainda possuindo valores relativamente baixos, menores que 50%.

O tratamento térmico confere um aumento muito significativo para os valores de J_{sc} , aproximadamente 136% maior, comparativamente como o dispositivo sem tratamento. Entretanto, verifica-se uma redução nos valores de V_{oc} , aproximadamente 18%. Comparando com o dispositivo com aditivo e sem

tratamento térmico, observa-se uma grande redução no valor da resistência de shunt (R_{SH}), a qual causa a inclinação na curva deste dispositivo (AERNOUTS, 2006).

Ambas as resistências parasitas, R_S e R_{SH} , agem para reduzir o fator de preenchimento, enquanto que valores altos de R_S e valores reduzidos de R_{SH} também podem reduzir a J_{SC} e V_{OC} , respectivamente (AERNOUTS, 2006).

Como resultado da combinação dos efeitos do aditivo e do tratamento térmico outro ponto a ser observado é a eficiência do dispositivo, apresentando um aumento de 83% na sua eficiência. Em grande parte este aumento é resultado da diminuição de R_S .

Embora exista um aumento muito grande de J_{SC} , a diminuição de R_{SH} faz com que o FF seja pequeno e limita o aumento de η .

Dispositivos com 1% de aditivo

Os dados sobre os dispositivos e seus gráficos $J \times V$ são mostrados na (FIGURA 50) e na (TABELA 10).

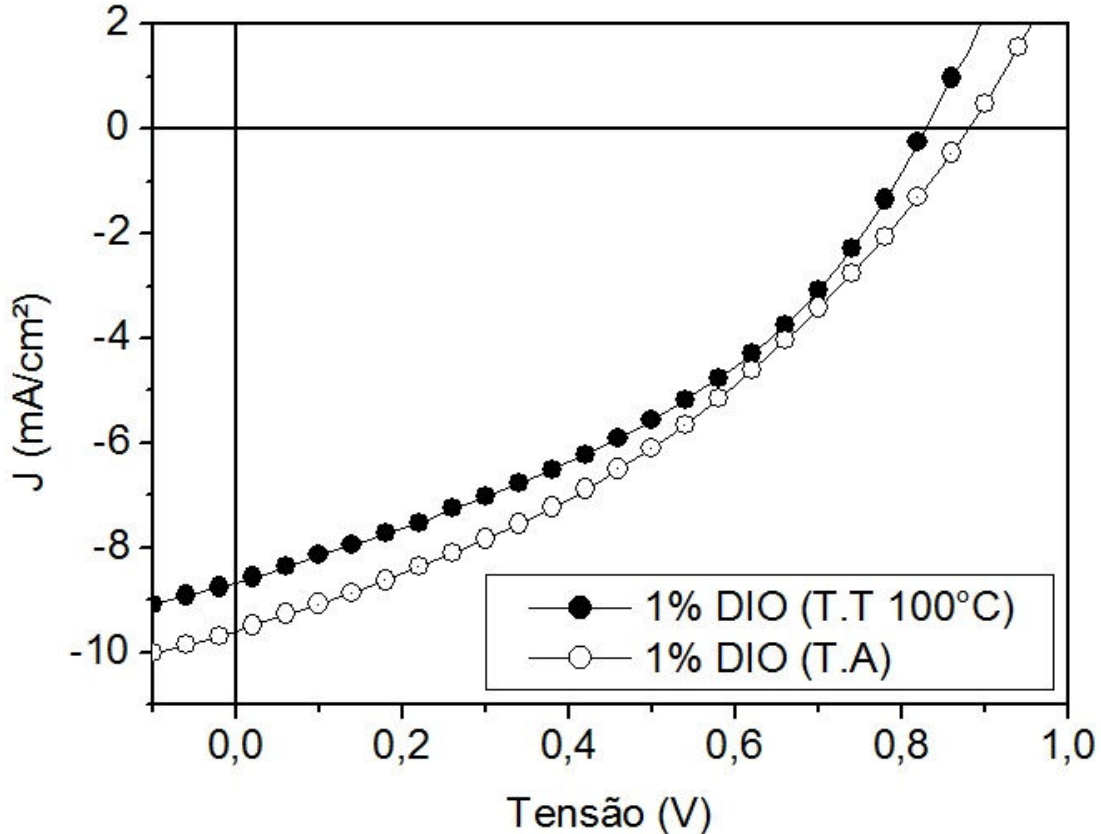


FIGURA 50 – Curva $J \times V$ dos dispositivos com 1% de DIO sendo um fabricado com tratamento térmico (100 °C) e outro a fabricado à temperatura ambiente.

TABELA 9 – Valores obtidos da curva J x V para dispositivos com 1% de aditivo e a influência do tratamento térmico.

Obs.	% DIO	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Rs (Ω. cm ²)	Rsh (Ω. cm ²)	FF (%)	n (%)
T.A	1,0	0,88	9,64	42,39	169,62	36	3,05
T.T	1,0	0,83	8,70	33,22	180,16	39	2,80

A adição de 1% de DIO e a realização do tratamento térmico resulta em curvas muito parecidas. Para ambos dispositivos, com e sem tratamento térmico, observa-se que o V_{oc} é praticamente o mesmo não apresentando diferença significativa. O valor de J_{sc} reduz com o tratamento térmico. Entretanto o valor do FF apresenta uma pequena redução no dispositivo sem tratamento, provavelmente associada à redução no valor de R_{sh} . Considerando os erros experimentais as eficiências possuem valores similares.

3.4.4 Melhores resultados

A (TABELA 11) resume os valores obtidos na caracterização elétrica dos dispositivos construídos. A comparação é realizada com os dois dispositivos mais eficientes, juntamente com os dispositivos sem aditivo e em ambas as situações (com e sem tratamento térmico).

TABELA 10 – Valores dos dispositivos mais eficientes considerando a adição do DIO e o uso de tratamento térmico.

Obs.	% DIO	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Rs (Ω. cm ²)	Rsh (Ω. cm ²)	FF (%)	n (%)
T.A	0	0,79	4,85	54,77	370,72	43	1,65
T.T	0	0,86	5,11	63,51	344,15	39	1,71
T.A	1,0	0,88	9,64	42,39	169,62	36	3,05
T.T	0,50	0,71	17,81	14,26	72,83	38	4,83

Comparando-se os resultados entre os dispositivos com tratamento térmico - 100 °C (T.T) e os dispositivos sem tratamento (T.A) (FIGURA 51), observa-se que os dispositivos:

Sem tratamento térmico, aumentam seus valores de V_{oc} (com uma pequena variação), J_{sc} e η com a adição do aditivo. As resistências R_s e R_{sh} apresentam pequenas reduções em seus valores.

Com tratamento térmico, adicionando o aditivo reduz-se o valor de V_{oc} (em relação ao dispositivo sem aditivo) e aumenta significativamente o valor de J_{sc} e η . As resistências R_s e R_{sh} sofrem uma redução muito significativa.

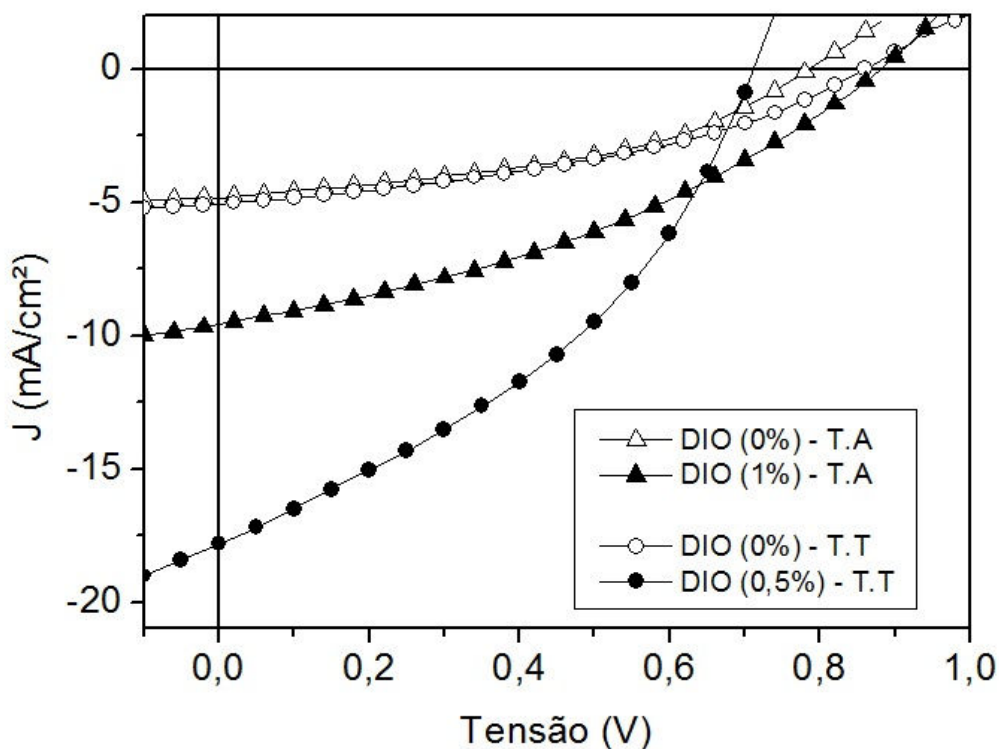


FIGURA 51 - Curva característica J x V para os dispositivos mais eficientes.

Menores quantidades de aditivo levam ao aumento da eficiência, entretanto ao combinar os efeitos do tratamento térmico e as propriedades do aditivo, obtém-se um resultado mais significativo. Isso acontece porque J_{sc} cresce muito para o dispositivo com 0,5% de DIO e tratamento térmico. O espectro de absorção do polímero submetido a essas condições aumenta na faixa entre 500 e 700 nm onde está o pico de irradiância solar.

3.5 Mobilidade

Para as medidas de mobilidade utilizamos dois conjuntos de dispositivos, com e sem tratamento térmico, com estrutura monocamada (FTO/PEDOT:PSS/F8T2/MoO₃/Al). Todos os dispositivos foram construídos conforme os procedimentos utilizados anteriormente, apenas sendo modificada a concentração utilizada para cada conjunto. As porcentagens de aditivo utilizadas foram de 0%, 0,5% e 1%. Na (TABELA 12) são apresentados os valores das espessuras obtidas na perfilometria para os dois conjuntos de dispositivos fabricados.

Na mesma tabela, os valores obtidos nos dispositivos referentes à mobilidade também são apresentados. Como citado anteriormente, apresentamos somente os dispositivos com 0%, 0,5% e 1% de aditivo. As curvas dos dispositivos sem tratamento são apresentadas nas figuras 52(a), 52(b) e 52(c). As figuras 53(a), 53(b) e 53(c) representam as curvas dos dispositivos com tratamento térmico.

Para obter os valores da mobilidade utiliza-se a (EQUAÇÃO 9) (Lei de Mott-Gourney). Os gráficos são gerados a partir da curva $J \times V$ (no escuro), plotada na escala $\log \times \log$. Observando a região 4, descrita na (FIGURA 26), traça-se uma reta na região correspondente do gráfico atual, ajustando para que a equação da reta possua um coeficiente angular igual a 2 (região onde $J \propto V^2$), desta equação utiliza-se o valor do coeficiente linear para os cálculos.

Para facilitar uma melhor interpretação dos gráficos de mobilidade é necessário recorrer à (FIGURA 26) foi reproduzida nas figuras 52(d) e 53(d) as quais mostram as áreas de interesse para a análise da mobilidade.

Dispositivos sem tratamento térmico.

Para o dispositivo sem tratamento e sem a inclusão de aditivo, a (FIGURA 52a) apresenta uma curva onde se observa claramente o regime ôhmico, uma pequena região com presença de armadilhas rasas e uma grande região com limite de preenchimento de armadilhas.

Para os dispositivos sem tratamento e com 0,5% e 1% de DIO, (FIGURA 52b) e (FIGURA 52c), o regime ôhmico praticamente anula a região com a presença

de armadilhas rasas. A região com regime de preenchimento de armadilhas, referente a (FIGURA 52d), sofre uma redução com a inclusão do aditivo. Esta redução é mais proeminente no dispositivo com 1% de aditivo.

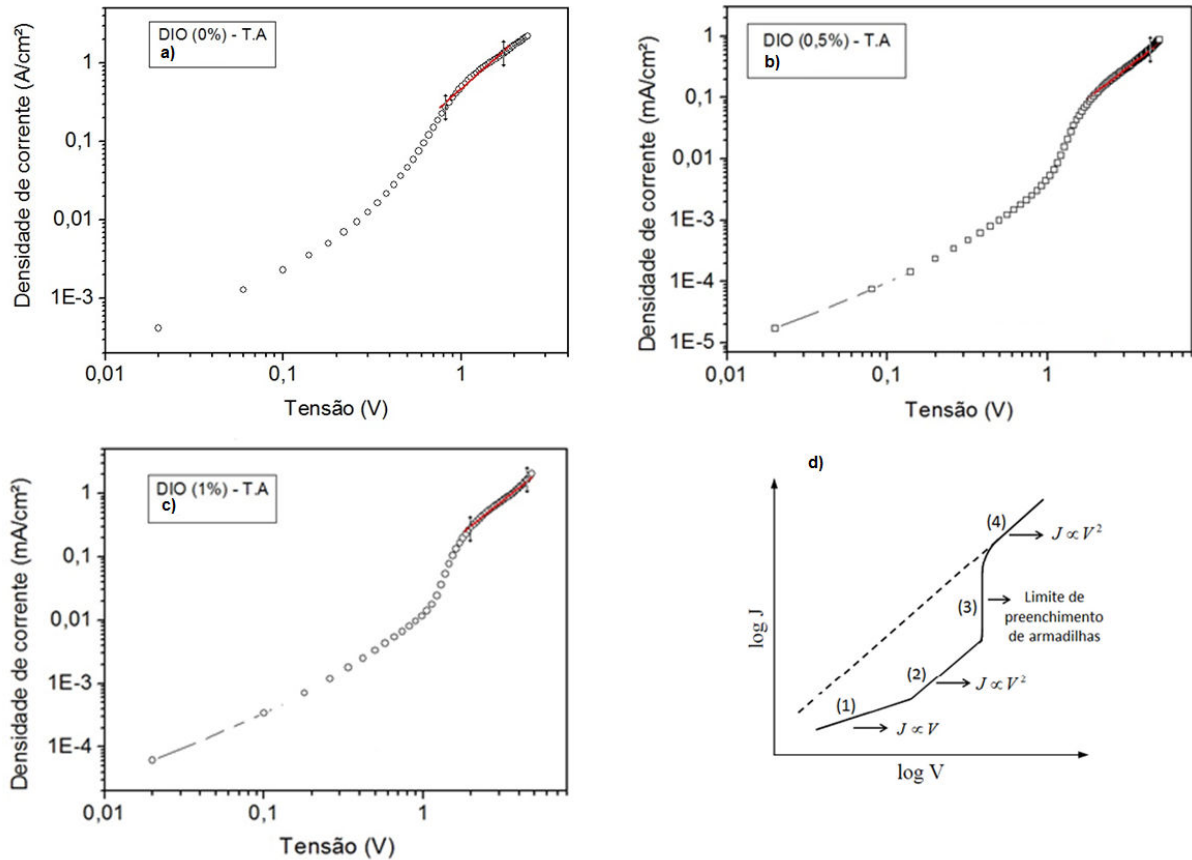


FIGURA 52 – Gráfico da Mobilidade nos dispositivos sem tratamento térmico. (FIGURA 52a) sem inclusão de aditivo, (FIGURA 52b) dispositivo com 0,5% DIO, (FIGURA 52c) dispositivo com 1% DIO, 52(d) Reprodução da (FIGURA 26) para facilitar a interpretação. A reta sob a curva representa a região onde a lei de Mott-Gurney na ausência de armadilhas é válida.

Dispositivos com tratamento térmico (100 °C).

A (FIGURA 53a) apresenta a curva de mobilidade do dispositivo com tratamento térmico e sem a inclusão de aditivo. Observam-se as regiões de comportamento ôhmico e de preenchimento de armadilhas praticamente são indistintas.

Para o dispositivo com 0,5% de DIO, (FIGURA 53b), se observa claramente que a região de armadilhas rasas praticamente não existe, sendo a região de comportamento ôhmico mais evidente. A região de preenchimento de armadilhas apresenta uma redução, isto sugere uma diminuição na densidade de armadilhas, assim a corrente à baixas tensões aumenta. O que justifica o elevado valor de corrente registrado no dispositivo em bicamada com 0,5% de DIO.

Para o dispositivo com 1% de aditivo a inclusão do aditivo, (FIGURA 53c), juntamente com o tratamento térmico deixa o dispositivo com um forte caráter ôhmico, não sendo distintas as regiões de interesse para mobilidade.

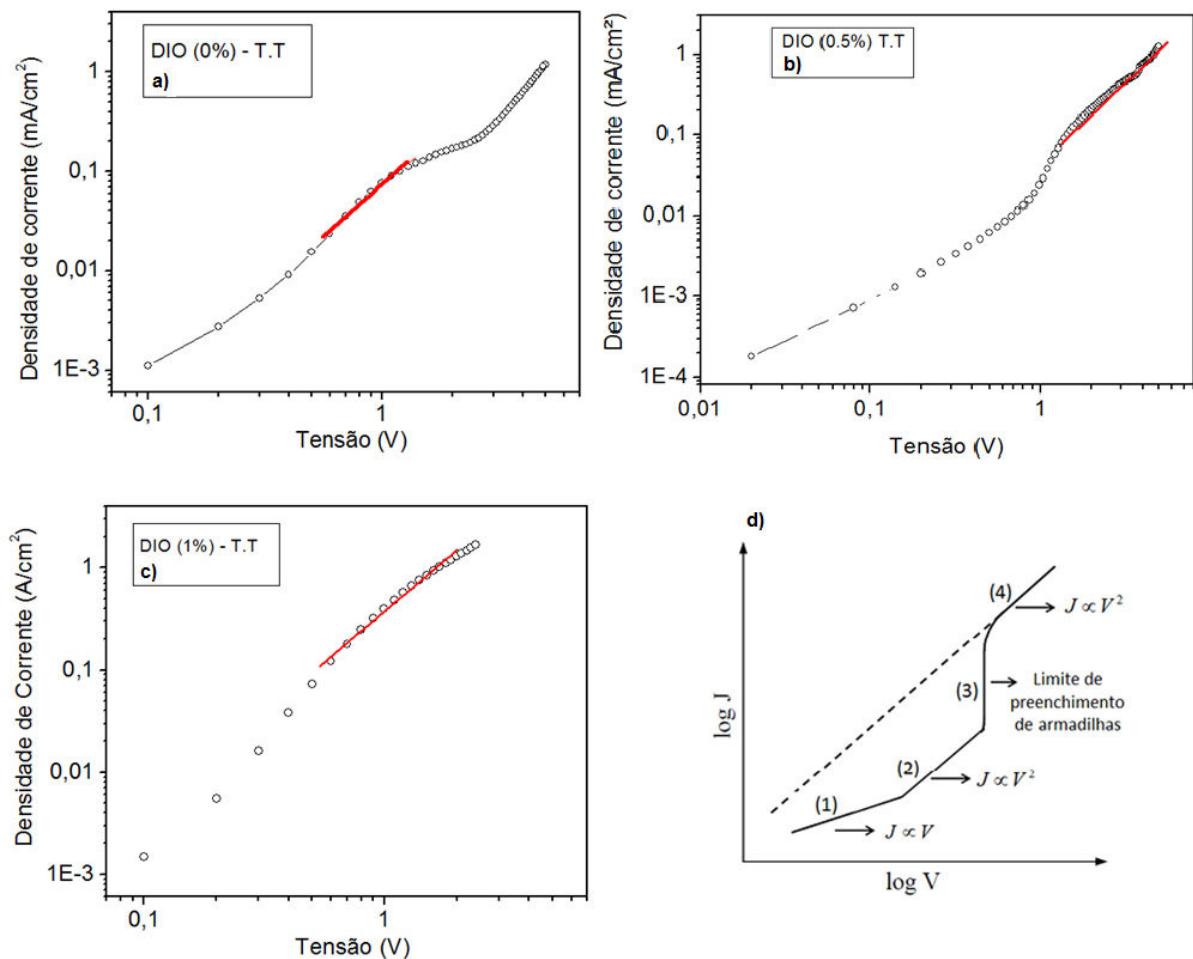


FIGURA 53 – Gráfico da Mobilidade nos dispositivos com tratamento térmico (100 °C). (FIGURA 53a) sem inclusão de aditivo, (FIGURA 53b) dispositivo com 0,5% DIO, (FIGURA 53c) dispositivo com 1% DIO, (FIGURA 53d) Reprodução da (FIGURA 26) para facilitar a interpretação. A reta sob a curva representa a região onde a lei de Mott-Gurney na ausência de armadilhas é válida.

Os valores apresentados, na (TABELA 12), mostram os valores de mobilidade para os dois grupos de dispositivo desenvolvidos.

TABELA 11 – Valores de mobilidade para os dispositivos com e sem tratamento térmico.

% DIO	Sem tratamento térmico		Com tratamento térmico (100 °C)	
	Mobilidade (cm ² /V.s)	Espessura (nm)	Mobilidade (cm ² /V.s)	Espessura (nm)
0	1,84x10 ⁻⁴	49 ±3	2,05x10 ⁻⁵	44 ±4
0.5	1,17 x10 ⁻⁴	106 ±3	8,05 x10 ⁻⁵	82 ±2
1	4,60 x10 ⁻⁴	121 ±21	4,18 x10 ⁻⁴	69 ±5

Nos dispositivos sem tratamento térmico a inclusão do aditivo faz mudar os valores de mobilidade, mas esta variação é bem destacada para o dispositivo com 1% de aditivo. Para 0% e 0,5% os valores estão similares, considerando os erros experimentais.

Para os dispositivos com tratamento térmico, a inclusão do aditivo faz aumentar os valores da mobilidade. Observando os conjuntos testados observa-se que o tratamento térmico de modo geral apresentando menores valores de mobilidade do que os dispositivos sem tratamento térmico.

CAPÍTULO 4

4.1 Conclusões

Neste trabalho, verificou-se a influência da morfologia da camada polimérica na eficiência do dispositivo fotovoltaico orgânico em estrutura de bicamada. A morfologia da camada ativa do dispositivo foi analisada sobre dois parâmetros: a aplicação de tratamento térmico e a inclusão de aditivo orgânico em conjunto com o solvente principal.

Segundo a literatura consultada, a morfologia da camada ativa se relaciona com a eficiência do dispositivo de duas maneiras principais, pela rugosidade e pela variação da espessura do filme. O aumento da rugosidade superficial dos filmes pode contribuir com o aumento da área de contato entre o material da camada ativa e o material aceitador (POPE *et al.*, 1999; COSTA, 2008), ampliando a região de dissociação dos éxcitons. A redução na espessura da camada ativa deve favorecer a dissociação e o transporte de cargas aos eletrodos, (JUNG *et al.*, 2011; CAMPBELL *et al.*, 1997; POPE *et al.*, 1999). Quanto à influência dos parâmetros analisados:

Imagens dos dispositivos por AFM (morfologia)

Nas imagens se observa que o tratamento térmico causa um aumento na rugosidade e na espessura do filme. O efeito pode ser causado pela evaporação do solvente. Em dispositivos sem tratamento térmico, com evaporação mais lenta, o polímero disperso no solvente se acomoda melhor no substrato, gerando uma superfície mais homogênea e menos rugosa. Com o tratamento térmico essa acomodação do polímero é mais abrupta, gerando superfícies mais rugosas, um aumento de espessura e um filme mais poroso.

A inclusão do aditivo torna o filme polimérico mais rugoso e espesso, proporcional à quantidade de aditivo aplicado. O aditivo colocado na solução do polímero, por apresentar um ponto de ebulição maior que o do solvente utilizado, permanece mais tempo na solução. Essas regiões na solução com aditivo geram

mais porosidade no filme, induzindo a acomodação do polímero e aumentando sua espessura e rugosidade.

Sobre o aditivo cabe observar que o mesmo não deixa resíduos após os processos de evaporação dos eletrodos.

Absorção

O tratamento térmico e a aplicação de aditivo geram variações na curva de absorbância, indicando uma melhor organização do filme. A curva de absorbância é deslocada para o vermelho, resultado do tratamento térmico que auxilia na acomodação das cadeias numa conformação de menor energia onde o DIO atua como um espaçador. Este deslocamento é menos intenso para os dispositivos com tratamento térmico, comparado com os dispositivos sem tratamento e com aditivo.

Sem o tratamento térmico existe um deslocamento para o vermelho entre os filmes como 0% e 0,5%; enquanto ocorre um deslocamento para o azul entre os filmes com 0,5% e o 1% de DIO. Essa melhor organização do filme é mais evidente para o dispositivo com 0,5% sem tratamento térmico.

Eficiência quântica externa

Observa-se que a inclusão de DIO em pequenas quantidades (até 1%) aumentam os valores de eficiência, acima destes valores a eficiência é reduzida. O tratamento térmico acaba influenciado na redução do IPCE. Observa-se que o IPCE não reproduz a absorção do polímero.

Características elétricas

Observando os dispositivos sem aditivo, o tratamento térmico, proporciona aumentos nos valores de V_{oc} , J_{sc} , R_s e na eficiência.

O tratamento térmico aplicado em conjunto com o aditivo proporciona aumentos no J_{sc} e em η , além de redução nos valores das resistências R_s e R_{sh} . A inclusão do aditivo sem o tratamento térmico apresenta um aumento nos valores do V_{oc} , J_{sc} e η , reduzindo os valores das resistências R_s e R_{sh} . Estes efeitos, entretanto, são observados para o F8T2 com a inclusão de até 1% de DIO. As modificações destas características elétricas influem diretamente na eficiência do dispositivo, sendo o resultado das modificações causadas atuação da temperatura e do aditivo sobre o dispositivo.

Mobilidade

A aplicação do aditivo e o tratamento térmico trazem mudanças com relação à mobilidade. Nos dispositivos sem aditivo o tratamento térmico acaba reduzindo o valor da mobilidade. Com a inclusão do aditivo, os dispositivos sem tratamento térmico, apresentaram ligeira redução nos valores da mobilidade. Entretanto isso pode estar relacionado com o aumento na espessura destes materiais. Para os dispositivos sem tratamento e com 0,5% e 1% de DIO, observa-se uma redução na região com regime de preenchimento de armadilhas. Para os dispositivos com tratamento térmico e aplicação de aditivo se observa uma redução na densidade de armadilhas, aumentando a corrente à baixas tensões, sendo possivelmente responsáveis pelas elevados valores de J_{SC} .

Conclui-se que os valores obtidos, não são significativos para afirmar que o aumento de eficiência nos dispositivos construídos está relacionado com a mobilidade dos portadores de buraco.

A aplicação de aditivos apresenta como vantagem a eliminação do tratamento térmico apresentando resultados similares com reduções de custos e simplificação dos processos de fabricação.

Conclui-se ao final deste trabalho que a aplicação das duas técnicas, tratamento térmico e aplicação de aditivos, atuam diretamente na morfologia dos dispositivos. Estas modificações mudam a eficiência do dispositivo, apresentando melhores resultados quando aplicadas em conjunto.

4.2 Trabalhos futuros

Considerando os resultados obtidos nesta dissertação, sugerem-se os seguintes trabalhos a serem desenvolvidos:

- 1) Investigar o efeito da inclusão do aditivo com tratamento térmico em outras faixas de temperaturas;
- 2) Investigar o efeito da inclusão do aditivo e outros solventes
- 3) Investigar o efeito da inclusão do aditivo em outros polímeros
- 4) Analisar a influência do aditivo no tempo de vida dos dispositivos.

REFERÊNCIAS

AERNOUTS, T. Organic **Bulk Heterojunction Solar Cells From Single Cell Towards Fully Flexible Photovoltaic Module**. Dissertação (Doutorado em Ciências), 203 f. Departamento de Física, Faculdade de Ciências, Universidade Católica de Leuven, Heverlee, 2006.

AICH, R.B. ZOU, Y.P. LECLERC, M. et al. Solvent effect and device optimization of diketopyrrolopyrrole and carbazole copolymer based solar cells. **Organic Electronics**, v.11, p. 1053, 2010.

ALDRICH, SIGMA – **Materials science products**. St. Louis, 2015. Catálogo on-line. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/685070>>. Acesso em 12 jun. de 2014.

AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Prog. Polym. Sci.** v. 28, p. 875, 2003.

ARKHIPOV, V. I., BÄSSLER, P. H. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? **Applied Physics Letters**, v.82, p. 4605, 2003.

BANDEIRA, M. C. **Métodos de caracterização e fabricação de filmes ultrafinos para a construção de nanodispositivos**. 88 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de sistemas eletrônicos e de automação) – Departamento de engenharia elétrica, Universidade de Brasília, Brasília/DF, 2011.

BAHTIAR, Ayi. APRILIA, Annissa. **The effect of 1,8-Diiodooctane as additive molecule on performance of bulk heterojunction poly (3-hexylthiophene) fullerene solar cells**. Trabalho apresentado no Third International Conference on Mathematics and Natural Sciences (ICMNS 2010).

BLOM, P. W. M., JONG, M. J. M., VLEGGAAR, J. J. M., Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices **Appl. Phys. Lett.** v.68, p.3308, 1996.

BOLOTIN, K; SIKES, K; JIANG, Z; KLIMA, M; FUDENBERG, G; HOME, J; KIM, P; STORMER, H (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**. V.146, p. 351-355, 2008.

BHUIYAN, M. K. H., MIENO, T. Effect of oxygen on electric conductivities of C and higher fullerene 60 thin films, **Thin Solid Films** v.187, p.441, 2003.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais, uma introdução**. 7º ed. Rio de Janeiro – RJ: Editora LTC, 2008.

CAMPBELL, A. J., BRADLEY, D. D. C., LIDZEY, D. G., Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes. **J. Appl. Phys.** V.82, p. 6326, 1997.

CANESTRARO, C.D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos**. 193 f. Dissertação (Tese de Doutorado) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CANESTRARO, C. D. **Influência de nanotubos de carbono em camadas ativas de dispositivos fotodetectores orgânicos** - Dissertação (Mestrado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

CHANDRASEKHAR, P. **Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach** – 1 ed. Boston, Kluwer Academic Publishers, 1999.

CHANG, Sheng-Yung. LIAO, Hsueh-Chung. SHAO, Yu-Tsun. SUNG, Yu-Ming. HSO, Sheng-Hao. HO, Chun-Chih. SU, Wei-Fang and CHEN, Yang-Fang. Enhancing the efficiency of low bandgap conducting polymer bulk heterojunction solar cells using P3HT as a morphology control agent. **J. Mater. Chem. A**, v.1, p. 2447–2452, 2013.

CHARAS, A. MORGADO, J. MARTINHO, J. M. ALCÁCER, G. L., and CACIALLI, F. Tuning the optoelectronic properties of polyfluorenes by copolymerisation with thiophene moieties. **Synth. Met.** V.127, p. 251, 2002.

CHOY, Wallace C. H. **Organic Solar Cells. Materials and Device Physics**. New York: Springer, 2013.

CLARKE, T. M., BALLANTYNE, A. M., NELSON, J., BRADLEY, D. D. C. and DURRANT, J. R. Free Energy Control of Charge Photogeneration in Polythiophene/Fullerene Solar Cells: The Influence of Thermal Annealing on P3HT/PCBM Blends. **Adv. Funct. Mater.** V.18, p. 4029–4035, 2008.

CORNILL, D.S. LAZZARONI, R., MALAGOLI, M., e BRÉDAS, J. L., **Conjugated Polymers and Molecular Interfaces**. p. 39-72, 2002.

COSTA, Rodolfo Felipe de Oliveira. **Estudo da rugosidade do plano (100) do silício monocristalino submetido à corrosão anisotrópica em KOH**. 49 f. Dissertação (Especialista de Microeletrônica com Ênfase em Microfabricação) - Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

FAEZ, Roselena. REIS, Cristiane, FREITAS, Patrícia Scandiucci de. KOSIMA, Oscar K., RUGGERI, Giacomo., PAOLI, Marco A. De. **Polímeros condutores**. Química nova na escola, nº 11, maio, 2000.

FRADLER, Christopher. RATH, Thomas. DUNST, Sebastian et al.. Flexible polymer/copper indium sulfide hybrid solar cells and modules based on the metal xanthate route and low temperature annealing. **Solar Energy Materials & Solar Cells** 124 (2014) 117–125.

FILHO, Rubens B., MATTOSO. **Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica**. Comunicado Técnico, nº 53, ISSN 1517-4786, Set. 2003, São Carlos, SP. Disponível em <http://www.cnpdia.embrapa.br/rubens/CT53_2003.pdf>. Acesso em 18 jun. de 2014.

M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. **Nature** v.395,p. 257, 1998.

GREEN, M.A., EMERY, K., HISHIKAWA Y.WARTA, W. Solar cell efficiency tables (version 37), **Progress in Photovoltaics**, v.19, p. 84, 2011.

GREENHAM. C., R.H.F., **Solid State Physics**. 1995.

GUOQIAN, Jiang., BABA, Akira., and ADVINCULA, Rigoberto., Nanopatterning and Fabrication of Memory Devices from Layer-by-Layer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate) **Ultrathin Films**. Langmuir v.23 , p. 817-825, 2007.

Halliday,D., Resnick,R.,Walker,J.; **Física, Vol. 2**, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1996.

HALLS, J. J. M., PICHLER, K., FRIEND, R. H., MORATTI, S. C. and HOLMES, A. B. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell. **Appl. Phys. Lett.** V.68, p. 3120, 1996.

HAR-LAVAN, R., RON, I. THIEBLEMONT, F. and CAHEN, D. Toward metal-organic insulator-semiconductor solar cells, based on molecular monolayer self-assembly on n-Si. **Applied Physics Letters**, v. 04, p. 3308, 2009

HARRISON, M.G., GRÜNER, J., and SPENCER, G. C. W. Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes, **Phys. Res. B**, v.55, p. 7831, 1997.

HUANG, J. H. LI, K. C. Li, KEKUDEA, D. et al., Efficient bilayer polymer solar cells possessing planar mixed-heterojunction structures, **Journal of Materials Chemistry**, vol. 20, n. 16, pp. 3295–3300, 2010.

HELIA TEK, Site da empresa **Heliatek**. disponível em <HTTP:// www.heliatek.com.>, Acesso 05 fev 2015.

HEMTANON, B., THANACHAYANONT, C. DAS, D. and DUTTA, J. Diode fabricated by layer by layer deposition of semiconductor particles. **TENCON 2005** - 2005 IEEE Region 10 Conference Melbourne, p. 1-6, 2005.

HOVEN, C.V. DANG, X.D. COFFIN, R.C. PEET, J. NGUYEN, T.Q. BAZAN, G.C. Improved Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells Through the Reduction of Phase Separation via Solvent Additives, **Advanced Materials**, v.22, p. E63, 2010.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2013**. Relatório, Paris, 2014, relatório.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2009**. Relatório, Paris, 2010, relatório.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Renovable Energy Outlook, World Energy Outlook 2013**, Cap. 06, Relatório.

INGANÄS, O. ZHANG, F., and ANDERSSON, M. R. Alternating Polyfluorenes Collect Solar Light in Polymer Photovoltaics. Acc. **Chem. Res.** V. 42, p. 1731, 2009.

Ioffe Institute Database. **Propriedades elétricas do Silício**, Disponível em <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>, acesso em: 03 mar de 2015.

JUNG H. S, ANDREA, G. YANMING, S. WU, Hongbin. et al. Improved High-Efficiency Organic Solar Cells via Incorporation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer. **J. Am. Chem. Soc.**, v.22, p. 8416–8419, 2011.

LI, Weiwei Li, ZHOU. ANDERSSON, Viktor. ANDERSSON, Mattias. THOMANN, Yi. VEIT, Clemens. TVINGSTEDT, Kristofer. QUIN, Ruiping. BO, Zhishan. INGANAS, O. WUERFEL, Uli and ZHANG, F. The Effect of additive on performance and shelf-stability of HSX-1/PCBM photovoltaic devices. **Organic Electronics** , v. 12, p. 1544–1551, 2011.

LIMA J. P. H. **Redes neurais artificiais aplicadas à otimização de processo de deposição de filmes finos poliméricos** - Dissertação (Mestrado em Engenharia), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

LOUWERUKI, F., GROENENDAAL, J. Dhaen, MANCA, J., LUPPEN, J. V., VERDONCK, E., and LEENDERS, L., PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications. **Synth. Metals** v. 135, p. 115, 2003.

KIM, J., JUNG, J. H., LEE, D. E., and JOO, J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, **Synth Metals**, v. 126, p. 311, 2002.

KIRCHARTZ, T. RAU. U. Detailed balance and reciprocity in solar cells, **Phys. Status Solidi A**, v. 205, p. 2737–2751, 2008.

KHIHILLAN, R. K., SU. Y. Lvov, and VARAHRAYAN, K. Layer-by-Layer Nanoarchitecture of Ultrathin Films of PEDOT-PSS and PPy to Act as Hole Transport Layer in Polymer Light Emitting Diodes and Polymer Transistors. **IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies**, v. 12, p. 748-753, 2005

KRAUS, Julia Katharina. **Physics of molecular donor-acceptor solar cells. Correlation between interface morphology, energetics. and. device performance.** 318 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Naturais). Universidade de Augsburg, Augsburg, 2013.

KRAABEL, B.; MCBRANCH, D.; SARICIFTCI, N. S.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Ultrafast spectroscopic studies of photoinduced electron transfer from semiconducting polymers to C60. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 18543-18552, 1994.

KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. F. C60: Buckminsterfullerene, **Nature** v. 318, p. 162, 1985.

KWAN, Jae Lee. MA, Wan Li. BRABEC, Christoph J. Et. Al. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cell. **J. AM. CHEM. SOC**, v. 130, p. 3619-3623, 2008.

MACEDO, A.G., CAVA, C.E., CANESTRARO, C.D., CONTINI, L., ROMAN, L.S. Morphology Dependence on Fluorine Doped Tin Oxide Film Thickness Studied with Atomic Force Microscopy, **Microsc. and Microanal**, v. 11, p. 118, 2005.

MACEDO, Andreia G. MARCHIORI, Cleber F. N. GROVA, Isabel R. AKCELRUD, L. KOEHLER, M. ROMAN, L. S. Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C60 photovoltaic cells. **Applied Physics Letters** v. 98, p. 253, 2011.

MADELUNG, O., **Introduction to Solid-State Theory**, 1° Ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1978.

MAHMUT, Kus., and OKUR, Salir., Electrical characterization of PEDOT:PSS beyond humidity saturation. Sensors and Actuators. **B. Chemical**, v. 143, p. 177-181, 2009.

MALLIARAS, G. G., SALEM, J. R., BROCK, P. J., SCOTT. Electrical characteristics and efficiency of single-layer organic light-emitting diodes. **Physical Review B**, v. 5, p.13411, 1998.

MALLIARAS, G. G., SALEM, J. R., BROCK, P. J., SCOTT, J. C. Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes **J. Appl. Phys**, v. 84, p. 1583, 1998.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**, 1° ed., Edgard Blucher, São Paulo; 1999.

MARTIN, C. M, BURLAKOV, M. ASSENDER, H. E. Modeling charge transport in composite solar cells. **Solar Energy Mat. & Sol. Cel.**, v. 90, p. 900–915, 2006.
MENDEZ, Javier Maria., CUERVO, Rafael., **Energia solar fotovoltaica**. ECA, Inst. de Tecnología y Formación. Madrid, 2007. Disponível em:
<<http://books.google.com.br/>>. Acesso em 22 out. 2014.

MIHAILETCHI, V.D., XIE, H., BOER, B. de, KOSTER, L.J.A., BLOM, P.W.M., Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene):Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Adv. Funct. Mater**, v. 16, p. 699, 2006.

MOON, J.S. TAKACS, C.J. CHO, S. COFFIN, R.C. KIM, H. Kim, BAZAM, G.C. HEEGER, A.J. Effect of Processing Additive on the Nanomorphology of a Bulk Heterojunction Material, **Nano Letters**, V. 10, p. 4005, 2010.

MOR, G. K., SHANKAR, K., PAULOSE, M., VARGHESE, O. K., GRIMES, C. A. High efficiency double heterojunction polymer photovoltaic cells using highly ordered TiO₂ nanotube arrays, **App. Phys. Lett**, v.91, p. 1521, 2007.

MOTT, N. F., DAVIS, E. A., **Electronic Process in Non-Crystalline Materials**, 1^o ed. Clarendon, Oxford, 1979.

MOULÉ, Adam J. MEERHOLZ, Klaus. Controlling Morphology in Polymer–Fullerene Mixtures. **Adv. Mater**, v. 20, p. 240–245, 2008.

MURPHY, A.B., Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, **Solar Energy Materials and Solar cells**, v. 91: p. 1326-1337, 2007.

F. M. NODARI – **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas**. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NREL. National Center for Photovoltaics. **Best Research-Cell Efficiencies** Disponível em <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg> acesso em: 28 jul 2014

NUNZI, Jean-Michel. Organic photovoltaic materials and devices. **C. R. Physique**, v. 3, p. 523–542, 2002.

OLLE, I., FENGLING, Z., and ANDERSSON, M. R., Alternating Polifluorenos collect solar light in polymer photovoltaic. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, no. 11, p. 1731–1739, 2009.

PARK, Y. W., DENENSTEIN, A., CHIANG, C. K., HEEGER, A. J., MACDIARMID, A. G., Semiconductor-metal transition in doped (CH)_x: **Thermoelectric power Sol. State. Comm**, V. 29, P. 747, 1979.

PARK, D.S. SHIM, Y.B. PARK, S.M. Degradation of electrochemically prepared polypyrrole in aqueous sulfuric acid, **J. Electrochem. Soc.**, V. 140, (1993) 609–614.

PEET, J. KIM J.Y. Kim. COATES, N.E. Coates, HEEGER A. J. et al. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. **Nature Materials**, v. 6, p. 497, 2007.

PETRITSCH, K. **Organic Solar Cell Architectures**. Dissertação (Doutorado em Ciências Naturais). 142 f. Departamento de Engenharia e Ciências Naturais da Universidade de tecnologia de Graz, Graz, Áustria, 2000.

PIETRONERO, L., Ideal conductivity of carbon π polymers and intercalation compounds, **Synth. Metals**, v. 8, p. 225, 1983.

POJAR, Mariana. **Técnicas de Caracterização: AFM e SPM**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Dept. eng. Elétrica, USP – 2011. Disponível em <http://www.lsi.usp.br/~acseabra/pos/5838_files/AULA_%20SCANNING%20PROBE%20MICROSCOPE.pdf>, acesso 18 jun. de 2014.

POPE, M., SWENBERG C., **Electronic Processes in Organic Crystal and Polymers**, Oxford University Press, 1999.

QIAB, Boyuan. WANG, Jizheng., Fill factor in organic solar cells. **Phys. Chem.**, v. 15, p. 8972—8982, 2013.

RAMAMURTHY, P.C. MALSHE, A.M. HARRELL, W.R. GREGORY, R.V. MCGUIRE, K. RAO, A.M. Polyaniline/single-walled carbon nanotube composite electronic devices. **Solid-State Electronics**, v. 48, p. 2019, 2004.

RASMUSSEN, J. **Scanning Force Microscopy of Polymer Systems**. Dissertação n°. 402, Linköping, 1995.

RIOS, E.C. - **Dispositivo Eletrocrômico Baseado no Poli (3-Metiltiofeno)**. 92 f. – Dissertação (mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RODRIGUES, Filipe Daniel da Silva. **Células Solares Orgânicas do tipo “Bulk Heterojunction”**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física), 48 f. Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

ROMAN, L.S., **Organic Photodiodes**. Tese (Doutorado em Física), No. 619, Linköping. 2000.

ROMAN, L. S., MAMMO, W., PETTERSSON, L. A. A., ANDERSSON, M. R., INGANÄS, O. High Quantum Efficiency Polythiophene, **Adv. Mater.** v.10, p. 774, 1998.

ROMAN, L. S., ANDERSSON, M. R., YOHANNES, T., INGANÄS, O.. Photodiode performance and nanostructure of polythiophene/C60 blends. **Adv. Materials**, v. 9, p. 1164, 1997.

ROTH, S., **One-Dimensional Metals**, 1° ed VCH, Weinheim, 1995.

Royal Society of Chemistry –] **Site de informações técnicas** – disponível em <http://www.chemspider.com>>. Acesso em 24 set. 2014.

RUOFF, R. S., TSE, D. S., MALHOTRA, R., LORENTS, D. C. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents, **J Phys. Chem**, v. 97, p. 3379, 1993.

SANTOS, Mauro Gonçalo Simões. **Fabrico e modulação de células solares orgânicas do tipo BHJ**. 51f. Dissertação (mestrado em Engenharia Física). Departamento de Física. Faculdade de Aveiro, Aveiro, 2011.

SASAKI, T. TABATA, K. TSUKAGOSHI, K. Et al.. Control of molecular orientation and morphology in organic bilayer solar cells: Copper phthalocyanine on gold nanodots. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 467–470, 2014.

SARICIFTICI, N. S., SMILOWITZ, L., HEEGER, A. J., WULD, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, **Science**, v. 258, p. 1474, 1992.

SARICIFTICI, N. S. BRAUN, D. ZHANG, C., SRDANOV, V. I., HEEGER A. J., STCKY, G. , WULD, F, Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. **Appl. Phys. Lett.**, v.. 62, p. 585, 1993.

SCHILINSKY, P., WALDAUF, C. . J. Brabec, Performance Analysis of Printed Bulk Heterojunction Solar Cells, **Adv. Funct. Mater**, v. 16, p. 1668, 2006, 16.

SILVA, Elizete Rocha da. **Estudo para desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Dissertação** (Mestrado em Engenharia Elétrica). 104 f. Departamento do Engenharia Elétrica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Brasília DF, 2010.

SILVA D. C DA - **Síntese eletroquímica de filmes finos de polímeros e derivados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos** – dissertação de mestrado – UFPR (2012).

SILVA, P.R. CALIMAN, V. SILVA, G.G. – **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 249, 2005.

SILVA, Ricardo Manuel Pinho. **Células Solares Orgânicas baseadas em MEH-PPV**. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física). Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.

SIRRINGHAUS, H., WILSON, R. J., FRIEND R. H., INBASEKARAN, M., WU W., WOO, E. P. , GRELL, M. and BRADLEY,D. D. C. Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase , **Appl. Phys. Lett.** v.77, p. 406, 2000.

SHEPPARD, N., H.A.W.,RIGG, J. C., Names, Symbols, Definitions and Units of Quantities in Optical Spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 105-120. 2005.

SKOTHEIM, T.A. ELSENBÄUMER, R.L. and REYNOLDS, J.R. - **Handbook of Conducting Polymers** – 2a. ed., Marcel Dekker, New York (1998).

SPANGGAARD, H., F.C.K. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, **Solar Energy Materials and Solar cells**, v. 125, p. 83. 2005.

SONDERGAARD, R.R. HÖSEL, M. KREBS, F.C. Roll to Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials. **J Polym Sci Part B: Polym Phys**, v. 51, p. 16–34, 2013.

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. From **Applied Physics Letters**), v. 48, p. 183, 1986.

TONIOLO, Rogério. **Método de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos Usando o Polímero Poli-isobuteno e Dispositivos Chaveadores Feitos em Geometria de Contatos Co-Planares**. 145 f. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

TRINDADE, António José Marques. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: fabrico e caracterização física**. 65 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Física). Departamento de Física. Faculdade de Aveiro. Aveiro, 2010.

USBERCO, João. SALVADOR, Edgard. **Química — volume único** — 5. ed. reform. — São Paulo, Ed. Saraiva, 2002.

VILLALVA, Marcelo G. **Energia Solar Fotovoltaica: conceitos e aplicações**. 1º Ed. Editora Érica, São Paulo, SP, 2012.

WANG, Y. Research progress on a novel conductive polymer—poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). Symposia D, E and F from **MRS International Materials Research Conference**, 2009.

WOOD, D. L. J.T. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, **Physical Review B**, v. 5, p. 3144, 1972.

XU, Q. OUYANG, J. YANG, Y. ITO, T. KIDO, J. Ultrahigh efficiency green polymer light-emitting diodes by nanoscale interface modification. **Applied Physics Letters**, v. 23, p. 83, 2003.

YAMAMOTO, Natasha Ariane. **Propriedades ópticas e elétricas de copolímeros baseados em unidades de Tiofeno, Fluoreno e Fenileno para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Física). Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

YAMAMOTO, Natasha A. D. Macedo, A. G. Roman, L. S. Thickness Effect on F8T2/C60 Bilayer Photovoltaic Devices. **Journal of Nanotechnology**, v. 2012, Article ID 513457.

YAMAMOTO, Natasha Ariane. **Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume**. 133 f. Tese (Doutorado em Física). Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

YANG, Bin. YUAN, Yongbo., and HUANG, Jinsong. Reduced Bimolecular Charge Recombination Loss in Thermally Annealed Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices with Large External Quantum Efficiency and Fill Factor. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, p. 5196–5202, 2014.

YOSHINO, K., YIN, X. H., MURO, K. Muro, S., MORITA, Kiyomatsu, S., ZAKHIDOV, A. A. et al., Effective Photoresponse in C60-Doped Conducting Polymer due to Forbidden Transition in C60. **Jpn J Appl Phys**, v. 32, p. 357, 1993.

YU, G., GAO, J., HUMMELEN, J. C., WUDL, F., HEEGER, A. J.. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions **Science**, v. 270, p. 1789, 1995.

YU, G., HEEGER, A. J., J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, **Appl. Phys**, v. 78, p. 4510, 1995.

ZHANG, Jing. HE, Chang. ZHANG, Yi. SUN, QingJiang. Effect of additives on the photovoltaic properties of organic solar cells based on triphenylamine-containing amorphous molecules. **Sci China Chem**, v.57, No.7,p. 966, 2014.

ZHAO, Y. MEEK, Benjamin G. L. LUNT, Richard R., Near-infrared harvesting transparent luminescent solar concentrators. **Adv. Optical Mater**, v. 2, p. 606-611, 2014.

ANEXO 1

Absorção e fotoluminescência

O processo de absorção devido a transições eletrônicas acontece quando um elétron em um estado de energia é excitado por um fóton incidente e passa a ocupar um estado de energia maior (SARICIFTICI *et al.*, 1993). O processo de absorção pode ser dependente da temperatura e o espectro pode se modificar em razão da injeção de carga no material, pois a presença de carga leva à ocupação de vários estados os quais podem participar de transições eletrônicas (ROMAN *et al.*, 1998).

Define-se o coeficiente de absorção de um material (α) como a razão entre a potência óptica absorvida e a potência incidente e pode ser expresso em função do coeficiente de transmissão τ do material (MOON *et al.*, 2010):

$$\alpha = 1 - \tau. \quad (14)$$

A razão entre as quantidades de luz que passam pelo material e a que incide no material, é definida como coeficiente de transmissão:

$$\tau = \frac{P_{tr}}{P_0}, \quad (15)$$

onde P_{tr} e P_0 , são, respectivamente, a potência radiante transmitida e a potência radiante incidente. Durante o processo de absorção de luz, elétrons são excitados para os estados de energia mais altos disponíveis. O menor valor de energia para o qual ocorre absorção corresponde à energia de banda proibida, ou energia de gap (E_g) de um material semiconductor. Para estimar o valor de E_g a partir do espectro de absorção, podemos utilizar a equação de Tauc (SIRRINGHAUS *et al.*, 2000):

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n = A \cdot (h \cdot \nu - E_g), \quad (16)$$

na equação, A é uma constante, h é a constante de Planck, ν é a frequência de onda, E_g é a energia de banda proibida e n é o número de possíveis transições eletrônicas que podem ocorrer no material. Para estimar E_g do material, pode-se converter os comprimentos de onda em unidades de energia (elétons-volt) através da relação:

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (17)$$

onde c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda incidente. Assim, na (FIGURA 54), utilizando o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia, ajusta-se uma reta tangente ao início da curva, que corresponde ao valor de E_g , conforme demonstrado na figura do exemplo abaixo:

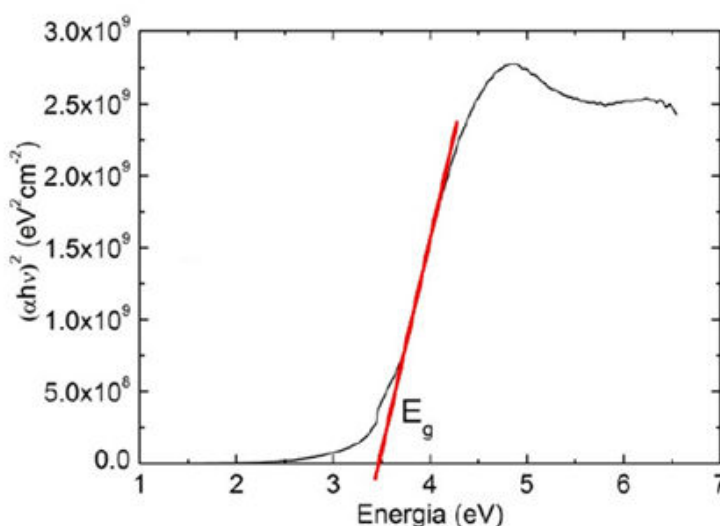


FIGURA 54 - Exemplo de obtenção do E_g de um material semiconductor a partir do espectro de absorção deste material, adaptação de Kwan *et al.*, (2008).

Ao ser absorvido por um material, o fóton, pode formar um éxciton, que é um estado excitado composto por um par elétron-buraco. O éxciton gerado pode difundir através do semiconductor, separando-se em cargas livres ou recombinar de maneira não radiativa ou de maneira radiativa, ou seja, emitindo um fóton de menor energia ou não. Chama-se fotoluminescência, o processo no qual o éxciton libera um fóton ao decair para um estado de energia mais estável.

Devido ao sistema π conjugado, os polímeros semicondutores geralmente apresentam forte fotoluminescência originada da foto-excitação de elétrons do nível

HOMO para o nível LUMO. Os espectros de absorção e emissão apresentam características distintas na região do espectro visível e a intensidade de luz que é absorvida e emitida depende da energia de banda proibida do material (YAMAMOTO, 2014).